Analyse comparée des stratégies de qualification de la durabilité des revêtements polymères et interfaces collées

Julien Bourbon

▶ **To cite this version:**

Julien Bourbon. Analyse comparée des stratégies de qualification de la durabilité des revêtements polymères et interfaces collées. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0380 . tel-03960051

HAL Id: tel-03960051
https://theses.hal.science/tel-03960051

Submitted on 27 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGENIEUR

Par **Julien BOURBON**

Analyse comparée des stratégies de qualification de la durabilité des revêtements polymères et interfaces collées

---

Soutenue le 14 décembre 2022

Membres du jury :

Mme. Muriel BRACCINI	Chargée de recherche, SIMap, Grenoble	Rapporteuse
M. Frederic JACQUEMIN	Professeur des universités, GeM, Université de Nantes	Rapporteur
Mme. Valérie NASSIET	Professeur des universités, ENIT-LGP, Tarbes	Examinatrice
M. Julien JUMEL	Professeur des universités, IRDL, ENSTA Bretagne	Examinateur
Mme. Marie TOUZET	Maîtresse de conférence, I2M, Université de Bordeaux	Directrice
M. Sébastien TOUZAIN	Maître de conférence, LaSIE, Université de La Rochelle	Co-directeur
M. Jalal EL YAGOUBI	Maître de conférence, I2M, Université de Bordeaux	Co-encadrant
M. Paul VAN-DER-SYPT	Ingénieur de recherche, ArianeGroup	Invité
M. Nicolas CUVILLIER	Ingénieur de recherche, SAFRAN	Invité

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mes encadrants Julien JUMEL, Jalal EL YAGOUBI, Sébastien TOUZAIN et Marie TOUZET, pour m'avoir pour m'avoir fait confiance lors du lancement de la thèse et tout du long des travaux. Leur aide et les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir m'ont permis d'acquérir savoir scientifique de qualité. Les résultats de ce travail étaient loin d'être acquis et ce ne fut pas un long fleuve tranquille et votre apport a été important dans la réussite du travail présenté.

J'aimerais ensuite adresser mes sincères remerciements à Muriel BRACCINI et Frédéric JACQUEMIN qui ont examiné ce manuscrit. Je remercie également Valérie NASSIET, Paul VAN-DER-SYPT et Nicolas CUVILLIER qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury. J'ai apprécié le réel intérêt qui a été porté sur mes travaux, complété de discussions riches et très pertinentes.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de différents financeurs qui, au travers de leur soutien matériel, ont reconnu mon travail et m'ont fait confiance dans le cadre du projet DursAdh : la région nouvelle aquitaine et les partenaires industriels ArianeGroup et Safran, qui ont suivi les travaux. Merci pour l'aide apportée lors de la préparation des différentes éprouvettes d'essais et pour le point de vue industriel sur les travaux menés.

Les conditions de travail dans lesquelles ces travaux ont eu lieu ont été exceptionnelles. Je remercie toutes les personnes que j'ai pu rencontrer lors de ces quatre années de thèse au laboratoire I2M de Bordeaux. Tout particulièrement Jérémy GUITARD pour la confection et la mise en place de cet essai de blister. Merci aux autres doctorants que j'ai pu croiser dans le bureau Pierre, Arthur, Justine, Sarah, Louise, Victor, Ludo qui sont devenus de vrais amis et avec qui tout a commencé dès nos stages de fin d'études. Je ne me fais pas de soucis sur le fait que l'on se croise encore après toutes ces années partagées ensemble. Ça a été un plaisir de partager tous ces moments de rires et de discussions autour d'un café et d'une partie tarot à midi. J'espère avoir été un co-bureau sympa malgré mon drapeau breton accroché au mur. Marie, la dernière co-bureau, merci de m'avoir supporté sur les derniers mois. On l'a fait ! On a terminé cette fin de thèse à deux, dans notre petit bureau sans fenêtres, mais avec une ambiance digne des meilleures soirées espagnoles. La meilleure qui soit pour avancer tout en dansant. Plus généralement, je n'oublierais pas tous ceux qui ont croisé mon chemin à Bordeaux. Je vous souhaite le meilleur pour l'avenir. À très vite sur Bordeaux !

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis qui, avec cette question récurrente, « quand est-ce tu finis ta thèse ? », bien qu'angoissante, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci à mes parents qui ont traversé un océan pour venir assister à ma soutenance et pour leur soutien inconditionnel. C'est fait, il y a un docteur dans la famille. Merci à tous mes amis pour votre soutien, même si vous considériez que j'étais en vacances durant ces quatre années. Merci à ce groupe d'amis, Geoffrey, Styven, Alban, James, Florian, François, Maxime, formé il y a 10 ans dans notre petit lycée de Vannes avec qui j'ai tout partagé, encore une occasion de crier « Au BAC » lors de nos retrouvailles autour d'un verre. Geoffrey, tu pourras te vanter d'avoir un docteur à ton mariage, merci de m'avoir choisi comme témoin.

Vive la Bretagne !

Résumé

Les performances mécaniques des interfaces collées et des revêtements polymères (peintures, vernis, etc.) sont généralement évaluées par des tests différents bien que la nature et les attentes de ces systèmes soient similaires. Dans les deux cas, l'objectif est de produire une adhésion forte et durable entre un polymère et un substrat, qui peut être de nature différente. Dans le cas des assemblages collés, le joint adhésif assure la transmission des contraintes entre les deux parties. De telles interfaces supportent une combinaison de charges de traction et de cisaillement, leur comportement mécanique est généralement caractérisé à l'aide d'un protocole standard tel que des essais de traction sur des éprouvettes bout à bout, TAST ou de cisaillement à simple recouvrement pour déterminer la résistance mécanique en traction ou en cisaillement. Les performances mécaniques de l'interface peuvent également être caractérisées en termes d'énergie de rupture ou de taux de restitution de l'énergie de déformation critique (SERR) en utilisant des essais de propagation de fissures tels que les essais DCB, ENF, MMB. Ces protocoles ne sont pas applicables à la caractérisation des films minces et des revêtements, car deux adhérents rigides sont nécessaires pour charger l'interface. Des tests plus qualitatifs sont souvent utilisés, tels que les tests de rayure instrumentés ou non instrumentés. Les essais d'arrachement ou de granulation sont également utilisés mais nécessitent un adhérent supplémentaire à coller au revêtement. Le SERR critique du revêtement peut également être déterminé par des tests de cloquage mais, à notre connaissance, cette configuration de test n'a pas été utilisée pour étudier les performances d'adhésion des adhésifs structurels. En effet, dans le cas d'une forte adhésion, le revêtement est très susceptible de se rompre avant que toute propagation de fissure ne soit observée le long de l'interface. Dans la présente contribution, une configuration optimisée du protocole d'essai de blister confiné est proposée pour caractériser l'adhésion entre des substrats d'aluminium traités au laser / interface adhésif époxy. Les résultats des données du l'essai expérimental sont expliqués et les valeurs SERR critiques mesurées sont comparées à celles obtenues avec l'expérience plus conventionnelle du test DCB pour évaluer l'utilisation de ce protocole. La seconde partie de l'étude de l'essai de blister confiné porte sur des paramètres d'essais. L'intérêt de l'essai de blister dans un contexte d'étude de vieillissement est illustré en conduisant des essais de reprise hydrique illustrant la rapidité des cinétiques de prise hydrique.

Mots clés : Rupture, Collage, Adhésion, DCB, Blister, Taux de restitution d'énergie, vieillissement, EIS

Abstract

The mechanical performances of bonded interfaces and polymer coatings (paints, varnishes, etc.) are generally evaluated by different tests although the nature and expectations of these systems are similar. In both cases, the aim is to produce a strong and durable adhesion between a polymer and a substrate, which may be of different nature. In the case of bonded assemblies, the adhesive joint ensure the transmission of stress in-between the two adherends. Such interfaces sustain combination of tensile and shear loads, their mechanical behaviour is generally characterized using standard protocol such as of tensile tests on butt, TAST or single lap shear specimen to determine the mechanical strength in tension or shear. The interface mechanical performances can also be characterized in terms of fracture energy or critical strain energy release rate (SERR) using crack propagation tests such as DCB, ENF, MMB tests. These protocols are not applicable for characterizing thin films and coatings, since two rigid adherends are needed to load the interface. More qualitative tests are often used, such as instrumented or non-instrumented scratch tests. Pull-off or pellet tests are also used but require an additional adherend to be bonded to the coating. Critical SERR of coating can also be determined with blister tests but to our knowledge, this test configuration have not been used to study adhesion performances of structural adhesives. Indeed, in case of strong adhesion, coating is highly susceptible to break before any crack propagation is observed along the interface. In the present contribution, an optimized configuration of the confined blister test protocol is proposed for characterizing bonding between laser-treated aluminium substrates / epoxy adhesive interface. Data reduction of the experimental result is explained and measured Critical SERR values are compared to the ones obtained with more conventional DCB test experiment to assess the use the such protocol. The second part of the study of the confined blister test focuses on test parameters. The interest of the blister test in the context of ageing studies is illustrated by conducting water recovery tests illustrating the rapidity of water setting kinetics.

Keywords : Rupture, Bonding, Adhesion, DCB, Blister, Critical Strain Energy Release Rate, Aging, EIS

Table des matières

Glossaire **1**

Préambule **3**

1 État de l'art **5**

1 Introduction au collage 7
1.1 Généralités 7
1.2 Définition de l'adhésion 8
1.3 Les adhésifs structuraux, revêtements polymères/peintures vernis . . 9
1.3.1 Adhésifs structuraux 9
1.3.2 Revêtements polymère/peinture et vernis 11
1.4 Théories fondamentales de l'adhésion 12
1.4.1 Approche en énergie et en contrainte 12
1.4.1.1 Énergie de rupture 12
1.4.1.2 Contrainte de rupture 13
1.4.2 Théorie mécanique 14
1.4.3 Forces impliquées lors de l'adhésion 15
1.4.3.1 Force de Van Der Waals 15
1.4.3.2 Théorie du contact adhésif (Hertz, DMT, JKR) . 15
1.4.3.3 Forces capillaires 16
2 Traitements de surfaces 16
2.1 Introduction 16
2.2 Problèmes liés à la contamination des surfaces 18
2.3 Les différents traitements de surfaces 19
2.3.1 Dégraissage des métaux 19
2.3.2 Traitement mécanique 19

2.3.3 Traitements chimiques des métaux . . . 20
2.3.4 Primaires d'adhésion . . . 20
2.3.5 Traitements des surfaces par laser . . . 20
2.4 Les types de ruptures . . . 20
3 Caractérisation mécanique des interfaces collées et revêtements polymères . 21
3.1 Caractérisation mécanique des interfaces et assemblages collés . . . 21
3.1.1 Essais de caractérisation de la résistance . . . 22
3.1.2 Mesure de ténacité . . . 24
3.1.2.1 Essai DCB . . . 26
3.1.2.2 Synthèse des essais . . . 29
3.2 Caractérisation mécanique de révêtement, peinture et vernis . . . 30
4 Vieillissement - durabilité des revêtements polymères et joints collés . . . 32
4.1 Dégradation des polymères, plastification, gonflement et hydrolyse . 32
4.1.1 Plastification . . . 32
4.1.2 Gonflement . . . 33
4.1.3 Hydrolyse . . . 34
4.2 Dégradation des interfaces/interphases : oxydation, corrosion . . . 34
4.3 Phénomènes de diffusion et EIS . . . 35
4.3.1 Diffusion d'humidité dans un revêtement . . . 35
4.3.2 Modèles de diffusion . . . 36
4.3.3 *Electrochimical Impedance Spectroscopy - EIS* . . . 39
4.3.3.1 Fondamenaux . . . 39
4.3.3.2 Braser et Kingburry . . . 42
4.3.3.3 Comparaison d'essais gravimétriques et EIS . . . 43
5 Objectif et démarche du travail de thèse . . . 44

2 Matériaux et méthodes **45**
1 Présentation des traitements de surface utilisés . . . 47
2 Fabrication des éprouvettes DCB et de blister . . . 49
2.1 Géométrie des substrats . . . 49
2.2 Application de l'adhésif . . . 50
3 Matrice d'essais . . . 51
4 Caractérisation des adhésifs . . . 52
4.1 Micrographies des adhésifs . . . 52
4.2 Essais de perte au feu . . . 54
4.3 Analyses DMA . . . 55
4.4 Gravimétrie et volumétrie sur SW EC-2216© . . . 57
5 Essais de traction . . . 59
6 Essais pull off . . . 63
7 Essais DCB sur SW EC-2216© et EA9394© . . . 65

7.1 Instrumentation . . . 65
7.2 Analyse mécanique . . . 66
7.3 Faciès de ruptures . . . 70
8 Conclusion . . . 71

3 Méthodologie du blister test 73
1 Introduction . . . 75
2 Historique du test de blister . . . 75
2.1 *Pressurized blister test* . . . 76
2.1.1 Modèle membranaire . . . 76
2.1.2 Modèle plaque . . . 77
2.2 *Shaft-loaded blister test* . . . 78
2.3 *Island blister test* . . . 79
2.4 *Peninsula blister test* . . . 80
2.5 *Constrained blister test* . . . 81
2.6 Choix de l'essai de blister . . . 82
3 Description du dispositif d'essai *blister* . . . 83
4 Essai de faisabilité du *Pressurized blister test* . . . 88
5 Étude de l'essai de blister contraint . . . 91
5.1 Analyse du *Constrained blister test* . . . 91
5.1.1 Expression du taux de restitution d'énergie . . . 91
5.1.2 Analyse d'images de l'essai de blister confiné . . . 93
5.2 Comparaison de l'essai de blister avec l'essai DCB . . . 98
5.2.1 SW EC-2216© . . . 98
5.2.2 EA9394© . . . 100
6 Conclusion . . . 101

4 Sensibilité aux paramètres d'essais et conditions expérimentales 103
1 Influence des conditions d'essais (taux d'injection de fluide, distance revêtement / contre plaque) . . . 105
2 Modélisation numérique de l'essai de blister . . . 109
2.1 Mise en place du modèle . . . 109
2.2 Étude du cas élastique . . . 111
2.3 Étude du cas élastoplastique . . . 113
2.4 Calcul du travail appliqué W = P.V . . . 114
3 Effet du vieillissement sur les éprouvettes de blister . . . 117
3.1 Comparaison de la gravimétrie et de l'EIS . . . 117
3.2 Essais de blister après immersion . . . 119
3.3 Évolution de l'adhésion et des propriétés mécaniques de l'adhésif . . . 121
3.4 Simulations numériques des essais de blister vieillis . . . 122

4 Conclusion 124

5 Conclusion et perspectives **125**

1 Conclusion finale 125

2 Perspectives 127

2.1 Caractérisation mécanique 127

2.2 Couplage des essais blister et EIS 127

2.3 Modélisation numérique de l'essai de blister 129

Annexes **129**

Annexe 1 : TDS SAF 30 MIB© 130

Annexe 2 : TDS SW EC-2216© 132

Annexe 3 : TDS EA9394© 135

Annexe 4 : Plans du montage de l'essai de blister 140

Bibliographie **145**

Table des figures

1.1.1 Répartition des contraintes au sein d'assemblages rivetés et collés [2] . . 7
1.1.2 Ensemble d'un joint collé 9
1.1.3 Familles des adhésifs utilisés dans le collage structural [6] 10
1.1.4 Les différents types de sollicitations mécaniques des joints collés [2] . . . 10
1.1.5 Exemples de conception de joints de colle favorisant le cisaillement, la traction et la compression [2] 11
1.1.6 Évolution de la contrainte maximale en fonction de la rugosité 15
1.1.7 Zone de contact des théories de Hertz et JKR [9] 16
1.2.1 Propriétés fonctionnelles d'une surface [25] 18
1.2.2 1. Rupture adhésive - 2. Rupture mixte - 3. Rupture cohésive 21
1.3.1 Géométrie d'une éprouvette SLJ (*Simple Lap Joint*) 22
1.3.2 Géométrie d'une éprouvette de Pull-Off (équivalent à l'essai bout à bout – norme ISO 6922) 23
1.3.3 Essai de pelage [39] 23
1.3.4 Schématisation de l'essai DCB 24
1.3.5 Schématisation de l'essai de clivage en coin 24
1.3.6 *End Notched Flexure* [53] 26
1.3.7 *4-End Notched Flexure* [54] 26
1.3.8 Exemple de courbe force-déplacement d'un essai DCB à partir de laquelle le taux de restitution d'énergie est calculé avec la méthode de l'aire . . . 27
1.3.9 Géométrie d'une éprouvette DCB type 28
1.3.10 Principe de l'essai de rayure [70] 31
1.3.11 Principe de l'essai de rayure [70] 31
1.4.1 Schéma d'un volume d'eau libre 32
1.4.2 Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la masse absorbée [82] 33

1.4.3 Schématisation de l'endommagement interfaciale [74] . . . 35
1.4.4 Conditions initiales pour une plaque mince . . . 38
1.4.5 Réponse sinusoïdale du courant pour un système linéaire . . . 40
1.4.6 Ellipse de Lissajous . . . 41
1.4.7 Digramme de Nyquist . . . 42
1.4.8 Digramme de Bode . . . 42
1.4.9 Comparaison de la prise d'eau obtenue par gravimétrie ou par analyse d'impédance selon différentes formules [135] . . . 43

2.1.1 Éprouvettes de blister traitées avec primaire d'adhésion (gauche) et laser (droite) . . . 47
2.1.2 Traitement de surface laser . . . 48
2.1.3 Micrographie de la surface d'une éprouvette traitée par laser (a) - Zoom de la micrographie (b) . . . 48
2.2.1 Géométrie des éprouvettes DCB . . . 49
2.2.2 Géométrie des éprouvettes de blister . . . 49
2.2.3 Application de l'adhésif sur une plaque pour l'extraction des bulles d'air 50
2.2.4 Mouillage de la surface à coller . . . 50
2.2.5 Schéma de l'outillage pour la fabrication des éprouvettes de blister . . . 51
2.4.1 Micrographie avant et après seuillage sur un échantillon de SW EC-2216© collé sur un substrat en aluminium (éprouvette de blister) . . . 53
2.4.2 Micrographie avant et après seuillage sur un échantillon de l'EA9394© collé sur un substrat en aluminium(éprouvette de blister) . . . 53
2.4.3 Essai de perte au feu sur l'adhésif SW EC-2216© et EA9394© . . . 55
2.4.4 Essai DMA sur SW EC-2216©. Sollicité avec un déplacement de 5.10^{-6}m à une fréquence de 1Hz . . . 56
2.4.5 Essai DMA sur EA9394© (Dual cantilever) . . . 56
2.4.6 Gravimétrie sur des coupons de colle SW EC-2216© . . . 57
2.4.7 Évolution du gonflement hydrique des coupons de SW EC-2216© en immersion dans une eau à température ambiante . . . 59
2.5.1 Géométrie des éprouvettes de traction . . . 60
2.5.2 Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'essai de traction sur l'adhésif SW EC-2216© à l'état initial et pour différents temps de d'immersion . . . 62
2.5.3 Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'essai de traction sur l'adhésif EA9394© à l'état initial et pour différents temps de d'immersion 62
2.6.1 Pion pour essai de pull off avec bague de calibrage . . . 63
2.6.2 Plaque d'aluminium pour collage des pions avant et après traitement de surface . . . 63

2.6.3 Appareil de mesure elcometer 510 relié à des pions de pull-off (source BTM instruments) . . . 64
2.7.1 Instrumentation de l'essai DCB (a) - Champ de rotation issu de la corrélation d'image (b) . . . 66
2.7.2 Courbe force / déplacement avec dépôt de primaire d'adhésion et traitement laser (adhésif SW EC-2216©) . . . 67
2.7.3 Taux de restitution d'énergie avec dépôt de primaire d'adhésion (SW EC-2216©) . . . 68
2.7.4 Taux de restitution d'énergie avec traitement de surface laser (SW EC-2216©) . . . 68
2.7.5 Courbe force/ouverture des essais DCB avec l'EA9394© avec traitement de surface laser . . . 69
2.7.6 Taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure lors des essais DCB avec l'EA9394© . . . 69
2.7.7 Faciès des éprouvettes avec dépôt de primaire (droite) et par traitement de surface laser (gauche) - SW EC-2216© . . . 70
2.7.8 Faciès de rupture des essais DCB avec EA9394© avec traitement de surface laser . . . 71

3.2.1 *Pressurized blister test* [146] . . . 75
3.2.2 *Shaft-loaded blister test* . . . 78
3.2.3 Géométrie approximative du revêtement lors du chargement [151, 157] . 78
3.2.4 Vue en coupe et vue du dessus de l'island blister test [160] . . . 79
3.2.5 Peninsula blister test [162] . . . 80
3.2.6 Constrained blister test [168] . . . 82
3.3.1 Géométrie de l'éprouvette de blister . . . 83
3.3.2 Montage de l'essai de blister. Version *pressurized* (a) - Version *constrained* (b) . . . 84
3.3.3 Vue en coupe du montage de blister test (version *constrained blister test*) 85
3.3.4 Présentation du système d'injection de fluide : Seringue montée sur la machine de traction (a) - Circuit hydraulique en amont du montage (b) 86
3.3.5 Appareillage pour la prise d'images . . . 86
3.3.6 Schéma de l'essai de blister . . . 87
3.3.7 Évolution de la pression en fonction du volume d'eau injecté lors d'un essai de constrained blister test . . . 87
3.4.1 Plastification d'un revêtement d'une épaisseur de 1 mm de SAF 30 MIB après un essai de pressurized blister test . . . 89
3.4.2 Evolution de la pression suite à un essai de pressurized blister test avec la SAF 30 MIB . . . 89
3.4.3 Pressurized blister test avec SW EC-2216 . . . 90

3.4.4 Evolution de la pression suite à un essai de pressurized blister test avec la SW EC-2216 . . . 90
3.5.1 Les variations d'énergies dans le blister contraint (*constrained blister test*) [168] . . . 91
3.5.2 Vue de dessus et vue de côté d'un test de blister et des dimensions servant à calculer le facteur de forme [168] . . . 92
3.5.3 Évolution du gonflement lors d'un essai de blister confiné . . . 93
3.5.4 Images traitées par le logiciel GIMP . . . 94
3.5.5 Analyses des images de suivi de la propagation de la fissure - Détection des contours du blister et approximation par un cercle (Images traitées sous Matlab) . . . 95
3.5.6 Évolution des rayons R_p et R_d au cours de l'essai de blister confiné en fonction du volume d'eau injecté . . . 95
3.5.7 Évolution des rayons R_p et R_d en fonction du temps . . . 96
3.5.8 Évolution de vitesse de propagation de la surface plaquée et décollée . . . 96
3.5.9 Évolution du facteur de forme q eb fonction du rapport $\frac{R_d}{l}$ . . . 97
3.5.10 Taux de restitution d'énergie avant et après correction en fonction du volume d'eau injecté . . . 97
3.5.11 Taux de restitution d'énergie de la SW EC-2216© avec l'essai de blister contraint pour h/e = 0,5 et une vitesse d'injection de 0,5 mL/min . . . 99
3.5.12 Taux de restitution d'énergie de la SW EC-2216© avec l'essai DCB (traitement de surface laser) . . . 99
3.5.13 Pression au cours des essais de constrained blister test sur l'EA9394© . 100
3.5.14 Fissure observée lors des essais de constrained blister test avec l'EA9394© 101

4.1.1 Influence des paramètres d'essais sur l'essai de blister . . . 105
4.1.2 Évolution de la pression maximale en fonction de la vitesse d'injection . 106
4.1.3 Évolution du taux des restitution d'énergie en fonction de la vitesse d'injection . . . 106
4.1.4 Longueurs de fissurations propagées en variant les paramètres d'essais du blister confiné . . . 107
4.1.5 Évolution des gonflements avec ruptures précoces du film (d_i : diamètre initiale : amorce de fissure - d_f : diamètre final) . . . 108
4.2.1 Comparaison des courbes de traction expérimentales et numériques . . . 110
4.2.2 Conditions aux limites du modèle numérique . . . 110
4.2.3 Maillage utilisé dans la simulation par éléments finis avant et après déformation . . . 111
4.2.4 Déformée de l'essai de blister . . . 112
4.2.5 Contraintes équivalentes de Von Mises au sein du revêtement . . . 112
4.2.6 Singularité de contrainte en front de fissure . . . 112

4.2.7 Contraintes équivalentes de Von Mises pour une pression de 28 Bar (h/e = 0,5) . . . 113
4.2.8 Contraintes équivalentes de Von Mises pour une pression de 28 Bar (h/e = 1) . . . 114
4.2.9 Déformée du blister test confiné . . . 115
4.2.10 Calcul du volume sous le revêtement . . . 115
4.3.1 Schéma de l'essai EIS . . . 117
4.3.2 Comparaison des essais de gravimétrie et EIS sur SW EC-2216© . . . 118
4.3.3 a. Évolution du taux de restitution d'énergie des essais de blister après différents temps de vieillissement SW EC-2216©. b. Agrandissement entre 0 et 50 heures de l'évolution du taux de restitution d'énergie des essais de blister . . . 119
4.3.4 Faciès de ruptures des essais de blister après vieillissement sur SW EC-2216© (temps d'immersion - taux d'absorption) . . . 120
4.3.5 Évolution des propriétés d'adhésion du blister et des propriétés de l'adhésif massique . . . 121
4.3.6 Évolution des propriétés de l'adhésif massique et des assemblages collés des travaux de Popineau [74] – Propriétés de la SW EC-2216 après une immersion dans une eau à 35^oC . . . 122
4.3.7 Modèle d'un essai de blister vieilli à 25% . . . 122
4.3.8 Évolution de la déformation à l'interface adhésif-substrat . . . 123
4.3.9 Évolution de la contrainte de Von Mises à l'interface adhésif-substrat . . . 123

5.2.1 Schématisation de l'essai EIS avec l'essai de blister . . . 128
5.2.2 Schématisation du couplage de l'essai EIS avec l'essai de blister . . . 128
5.2.3 Schématisation du modèle par éléments finis avec propagation de fissure 129

Liste des tableaux

1.2.1 Comparaison des différents traitements de surfaces 19
1.3.1 Variation de la longueur de fissuration et de l'énergie d'adhérence avec un temps d'exposition en milieu tropical (40^oC et 90% HR) [43] 25
1.3.2 Comparaison de la longueur de fissuration d'un joint de colle clivé soit dans l'air, l'eau ou la vapeur d'eau [45] 25
1.3.3 Récapitulatifs des essais de caractérisation en résistance [59] 29
1.3.4 Récapitulatif des essais de mesure de ténacité [59] 29

2.4.1 Estimation du coefficient de diffusion de l'adhésif SW EC-2216 58
2.4.2 Temps de vieillissement calculé pour les essais de traction et de blister . 59
2.5.1 Récapitulatif des caractéristiques mécaniques à l'état initial des adhésifs SW EC-2216© et EA9394© lors d'essais de traction 61
2.5.2 Temps d'immersion des éprouvettes pour chaque palier estimés à l'aide de la loi de Fick 61
2.6.1 Bilan des essais de pull-off sur l'adhésif SW EC-2216© (contrainte à rupture et analyse de faciès) **% Adh. : Adhésive - % CS : Cohésive superficielle - % Coh. : Cohésif** 64
2.6.2 Bilan des essais de pull-off sur l'adhésif l'EA9394© (contrainte à rupture et analyse de faciès) **% Adh. : Adhésive - % CS : Cohésive superficielle - % Coh. : Cohésif** 65

3.4.1 Caractéristiques mécaniques de l'adhésif SAF 30 MIB (TDS - Annexes 1) 88

4.2.1 Pression appliquée en fonction du couple de paramètres 113
4.2.2 Travail appliqué pour les différents couples de paramètres 116
4.2.3 Taux de restitution d'énergie des différents couples de paramètres 116

Glossaire

Notation	Unité	Paramètre
a	mm	Longueur de fissure initiale
C	mm/N	Complaisance de l'éprouvette
δ	mm	Déplacement des substrats
e, t	mm	Épaisseur de l'adhésif
E	MPa	Module de Young
ϵ	%	Déformation des substrats ou de l'adhésif
f	Hz	Fréquence
F	N	Force appliquée lors des essais
G	J/m^2	Taux de restitution d'énergie
G_c	J/m^2	Taux de restitution d'énergie critique
l	mm	Longueur réelle mesurée lors des essais
l_0	mm	Longueur à vide mesurée lors des essais
Δl	mm	Variation de longueur
P	bar	Pression appliquée lors de l'essai de blister
R_d	mm	Rayon décollé lors de l'essai de blister
R_p	mm	Rayon plaqué lors de l'essai de blister
S	mm^2	Surface de la cellule électrochimique
σ	MPa	Contrainte de traction
T_g	^oC	Température de transition vitreuse
v	mm/min	Vitesse d'injection lors de l'essai de blister
V	mm^3	Volume injecté lors de l'essai de blister
ν	-	Coefficient de Poisson de l'adhésif

Préambule

L'allègement des structures aéronautiques et spatiales est une problématique récurrente pour les différents acteurs de ces domaines. L'introduction de matériaux ayant des propriétés spécifiques élevées, tel que le titane ou les composites permet de répondre à ce besoin. Pour réaliser cela, on peut remplacer les moyens traditionnels d'assemblage (rivetage, boulonnage...) par le collage qui est reconnu aujourd'hui comme un moyen d'allègement des structures. Un collage abaissera la résistance mécanique par rapport à un assemblage par fixation, mais la raideur augmentera. Cependant, les domaines de l'aéronautique et du spatial ont de fortes exigences en termes de sécurité. De ce fait, les pleines potentialités du collage structural ne sont pas exploitées faute à la fiabilité jugée insuffisante de cette technique d'assemblage pour des liaisons dont la rupture mettrait en danger la sécurité des personnes. Les deux verrous principaux à lever pour parvenir à une meilleure robustesse de ces liaisons sont une sensibilité moindre aux conditions de préparation de surface (ou alternativement des procédés de traitements de surface plus robustes), une stabilité plus forte des performances en environnement sévère (température, humidité, etc..). C'est à ce dernier volet que s'intéresse ce travail.

En effet, assurer et qualifier la durabilité des liaisons collées reste une problématique industrielle forte. La démarche industrielle généralement adoptée consiste à appliquer un vieillissement dans un environnement sévère, en comparant des situations réelles à des éprouvettes d'essais, puis à les soumettre à différentes sollicitations (traction, cisaillement, clivage). Les temps de vieillissement peuvent être longs (jusqu'à plusieurs mois) pour ne pas risquer de modifier la nature des mécanismes de dégradation. Cette démarche n'apporte souvent au final que des renseignements très macroscopiques (abattement sur la résistance mécanique, cinétique de diffusion) qui ne permettent pas la mise en place d'une démarche réellement prédictive. Celle-ci nécessite le développement de modèles physiques fondés sur une compréhension plus fine des mécanismes de dégradation de

l'interface adhésive, notamment dans des situations complexes de couplage où des dégradations chimiques s'additionnent à des endommagements mécaniques. Or, les mécanismes conduisant à la formation d'une interface adhésive forte et durable sur des systèmes industriels sont souvent multiples, complexes et donc décrits de façon incomplète. A défaut d'une approche prédictive, une politique de marge est souvent conduite. Elle consiste à appliquer des abattements significatifs pour se prémunir de toute rupture. Les abattements sont déterminés en suivant la dégradation des performances d'éprouvettes standardisées qui subissent des conditions de vieillissement contrôlées et plus ou moins accélérées/sévérisées. L'étude de phénomènes de vieillissements nécessitant par nature un temps long, pour disposer d'une base de résultats conséquente, il est nécessaire de multiplier et paralléliser des tests simples et d'appliquer des principes d'équivalence temps / température pour réduire la durée des essais. Cette approche n'est pas satisfaisante, car elle conduit aussi bien à appliquer des marges trop importantes, ou, de façon plus risquée, de manquer des phénomènes délétères liés par exemple à des situations de couplage complexes. Pour consolider les résultats il convient donc d'appuyer cette démarche sur des techniques d'analyse physico-chimiques et de caractérisation mécanique précises pour quantifier la dégradation des performances de l'adhésif utilisé et identifier / confirmer la nature des mécanismes impliqués dans cette dégradation.

C'est dans cette démarche que s'inscrivent les travaux présentés ici. Ils ont pour objectif de proposer des techniques de caractérisation mécanique complémentaires / alternatives aux tests existants permettant d'étudier de façon plus fine l'évolution des interfaces adhésives sous sollicitation mécanique et environnement chimique agressif combiné afin d'apporter un éclairage supplémentaire sur l'influence des couplages sur la dégradation de cette interface. Celle-ci sera caractérisée au moyen d'essais de fissuration tels que l'essai DCB (Double Cantilever Beam), l'essai de clivage en coin et l'essai de blister adapté au collage structural. Des techniques d'impédancemétrie seront utilisées pour suivre les processus de diffusion de solvant au sein de l'adhésif et de dégradation de l'interface. L'objectif principal de ce travail étant d'étudier les situations de couplage, on évaluera les possibilités de couplage de ces techniques.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un partenariat entre ArianeGroup, Safran, le laboratoire I2M de l'Université de Bordeaux et le laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle.

Chapitre

1 État de l'art

Sommaire

1 Introduction au collage **7**
1.1 Généralités 7
1.2 Définition de l'adhésion 8
1.3 Les adhésifs structuraux, revêtements polymères/peintures vernis 9
1.4 Théories fondamentales de l'adhésion 12
2 Traitements de surfaces **16**
2.1 Introduction 16
2.2 Problèmes liés à la contamination des surfaces 18
2.3 Les différents traitements de surfaces 19
2.4 Les types de ruptures 20
3 Caractérisation mécanique des interfaces collées et revêtements polymères **21**
3.1 Caractérisation mécanique des interfaces et assemblages collés 21
3.2 Caractérisation mécanique de révêtement, peinture et vernis . 30
4 Vieillissement - durabilité des revêtements polymères et joints collés . **32**
4.1 Dégradation des polymères, plastification, gonflement et hydrolyse 32
4.2 Dégradation des interfaces/interphases : oxydation, corrosion . 34
4.3 Phénomènes de diffusion et EIS 35
5 Objectif et démarche du travail de thèse **44**

Résumé

Ce premier chapitre est une introduction générale sur le monde du collage. Il comporte les différentes théories que l'on retrouve en adhésion. Un point est fait sur les différentes méthodes de traitement de surface permettant une forte adhésion. Il introduit les différents essais mécaniques réalisés dans ce travail (DCB, Blister, Traction, Pull-Off) ainsi que ceux qui sont classiquement utilisés pour étudier le vieillissement des polymères.

1 Introduction au collage

1.1 Généralités

Les adhésifs sont utilisés depuis des milliers d'années [1]. Cependant, jusqu'à il y a une centaine d'années, ils étaient majoritairement fabriqués à partir de produits naturels tels que les os, les peaux, les plantes ou encore les poissons. Ce n'est que depuis les années 1900 que des polymères synthétiques ont commencé à voir le jour. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans les domaines du transport, de l'énergie, du bâtiment, de l'ameublement, des textiles, des biotechnologies, de l'agroalimentaire.

Dans la confection d'un joint collé, il est possible de distinguer trois étapes. Tout d'abord, l'adhésif doit être dans un état liquide lui permettant d'être appliqué facilement sur la surface choisie et mouiller la surface correctement la pièce. Ensuite, il doit être capable de supporter les charges auxquelles il pourra être soumis et par conséquent, il doit se solidifier. La conception d'un assemblage structural par collage mobilise de multiples compétences dans de nombreux domaines de la physique, la chimie et l'ingénierie afin de maîtriser l'ensemble des étapes allant de la formulation de l'adhésif, de la définition des préparations de surface, jusqu'au dimensionnement de la liaison. Pour terminer, sa capacité à supporter des charges et sa durabilité vont dépendre de divers facteurs : la façon dont les charges sont appliquées et l'environnement dans lequel il se trouvera. Il est donc nécessaire d'avoir des connaissances dans divers domaines scientifiques afin d'obtenir de bons résultats. L'utilisation des adhésifs dans le domaine industriel constitue une alternative aux fixations plus classiques et offre des avantages non négligeables (voir figure 1.1.1). Ceux-ci vont permettre d'avoir une répartition des contraintes uniforme et par conséquent ils résistent mieux aux forces auxquelles ils seront soumis. Cette distribution des contraintes leur confèrent également une résistance élevée à la fatigue [2]. En plus de ces propriétés mécaniques, l'adhésif assure l'étanchéité.

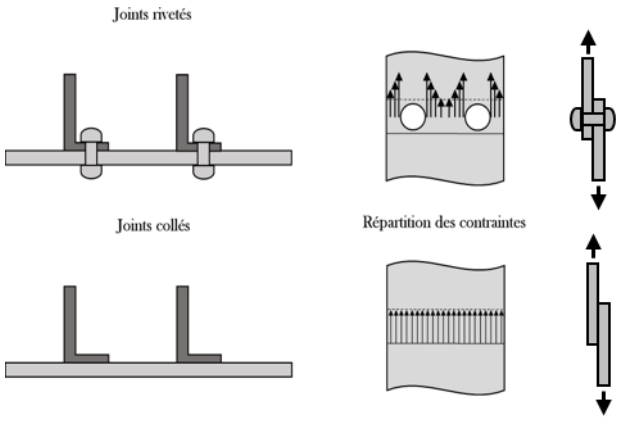


FIGURE *1.1.1* – ***Répartition des contraintes au sein d'assemblages rivetés et collés [2]***

Leur nature polymérique va permettre d'associer des matériaux de nature différente et par conséquent, d'augmenter les possibilités technologiques. Des processus automatiques peuvent facilement être créés, et la flexibilité des adhésifs permet d'introduire de nouveaux concepts et l'ajout de nouveaux matériaux. Un très bon exemple est la structure sandwich dont l'âme est en nid d'abeille et la peau en composite. L'utilisation d'adhésif fait que l'on a une surface lisse et évite le fait d'avoir des trous nécessaires à la mise en place de boulons et rivets. Une structure collée sera meilleure en termes de structure et également pour la corrosion et la raideur.

Cependant, les joints collés sont limités en résistance dans des environnements sévères (hautes températures, humidité) du fait de leur nature polymérique. De plus, l'assemblage n'est pas instantané et nécessite une immobilisation de la structure. Par ailleurs, il est primordial d'avoir une surface parfaitement nettoyée pour avoir une bonne accroche et un joint durable. Le contrôle qualité des assemblages est également plus compliqué que pour des fixations mécaniques, car il n'est pas possible de démonter une liaison collée, mais des méthodes de contrôles non destructifs voient le jour afin de palier à ce problème.

L'application des adhésifs, aujourd'hui, est très diversifiée. Le secteur aéronautique fut l'un des précurseurs et leur utilisation est de plus en plus introduite dans les avions tout comme les composites. Le secteur de l'automobile se tourne également vers le collage afin de réduire le poids des véhicules. Des domaines comme la biologie et la médecine émergent dans l'utilisation des adhésifs afin de développer le collage de cellules et de protéines. Ceci est un problème important pour la biocompatibilité de prothèses, colles chirurgicales ou organes artificiels.

1.2 Définition de l'adhésion

« En physique et en mécanique, l'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux, dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation" (source wikipedia). Un adhésif peut être défini comme un matériau qui permet de lier deux matériaux et résister à leur séparation lorsqu'il est appliqué sur la surface de ceux-ci [3]. Cependant, d'autres substances montrent les mêmes phénomènes d'adhésion en dehors de cette définition telle que la peinture.

La région située entre l'adhésif ou la peinture et le substrat est appelée interphase. Ses caractéristiques chimiques et physiques diffèrent de celles de l'adhésif et du substrat. Sa nature est un élément critique pour la détermination des propriétés mécaniques du joint collé. L'interface, différente de l'interphase est un plan en contact avec la surface et les deux matériaux.

Dans l'interphase, il peut y avoir plusieurs interfaces entre différents matériaux situés entre l'adhésif et le substrat. Un primaire d'adhésion peut être appliqué afin d'améliorer l'adhésion ou de protéger le substrat en attendant l'application de l'adhésif. Un joint collé est donc l'ensemble formé par les substrats, l'adhésif et les interphases et interfaces qui lui sont associés (1.1.2).

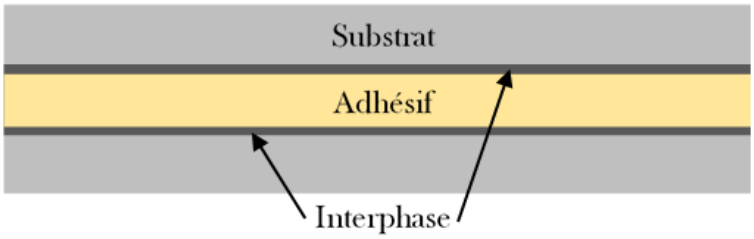


FIGURE *1.1.2* – ***Ensemble d'un joint collé***

1.3 Les adhésifs structuraux, revêtements polymères/peintures vernis

1.3.1 Adhésifs structuraux

Un adhésif structural est considéré comme tel si sa résistance mécanique est supérieure à 20 MPa [4]. Généralement, ils polymérisent par réaction chimique. La plupart de ces adhésifs sont des polymères qui durcissent sous l'effet d'un agent de réticulation qui s'active suite à un apport en chaleur.

Les adhésifs structuraux sont principalement formulés à partir de résines époxydes, polyuréthane ou acrylique (voir figure 1.1.3) [2,5]. Ce sont ces familles chimiques qui sont utilisées car elles combinent :

— Une excellente résistance mécanique
— Une haute tenue en température
— Un excellent comportement en vieillissement
— Une large gamme de viscosité
— Une excellente adhésion sur les métaux, composite, verre, bois

	Comments	Service temperature (°C)	Cure
Epoxy	High strength and temperature resistance, relatively low cure temperatures, easy to use, low cost	−40 to +100 (180*)	One-part epoxies cure with temperature. Two-part epoxies cure at room temperature (cure can be accelerated with temperature)
Cyanoacrylates	Fast bonding capability to plastic and rubber but poor resistance to moisture and temperature	−30 to +80	Fast cure (second or minutes) upon exposure to moisture at room temperature
Anaerobics	Designed for fastening and sealing applications in which a tight seal must be formed without light, heat or oxygen, suitable for bonding cylindrical shapes	−55 to +150	Cure in the absence of air or oxygen at room temperature
Acrylics	Versatile adhesives with capabilities of fast curing and tolerate dirtier and less prepared surfaces	−40 to +120	Cure through a free radical mechanism
Polyurethanes	Good flexibility at low temperatures and resistant to fatigue, impact resistance, and durability	−200 to +80	Room temperature
Silicones	Excellent sealant for low stress applications, high degree of flexibility and very high temperature resistance, capability to seal or bond materials of various natures, long cure times, and low strength	−60 to +300 (350†)	Room temperature
Phenolics	Good strength retention for short periods of time, limited resistance to thermal shocks	−40 to +175 (260†)	Cure with temperature and high pressure
Polyimides	Thermal stability, dependent on a number of factors, difficult processability	−40 to +250 (300†)	Cure with temperature and high pressure
Bismaleimides	Very rigid, low peel properties	−50 to +200 (230†)	Cure with temperature and high pressure

*With different filler materials; †intermittent.

FIGURE *1.1.3* – ***Familles des adhésifs utilisés dans le collage structural [6]***

Ce type d'assemblage ne nécessite pas de perçage, pliage, ni chauffage à des températures très élevées. Il respecte le matériau. De plus, il permet l'assemblage de différents matériaux (verre, bois, plastique, composites, métaux). Le joint de colle peut être sujet à différentes sollicitations mécaniques comme le montre la figure 1.1.4, telles que la traction, la compression, le pelage, le clivage, le cisaillement ou une combinaison de ces efforts. Les adhésifs structuraux présentent de meilleures caractéristiques en cisaillement, traction et compression. Par ailleurs, il est en général préférable de concevoir la pièce de façon à ce que le joint travaille en cisaillement (voir figure 1.1.5).

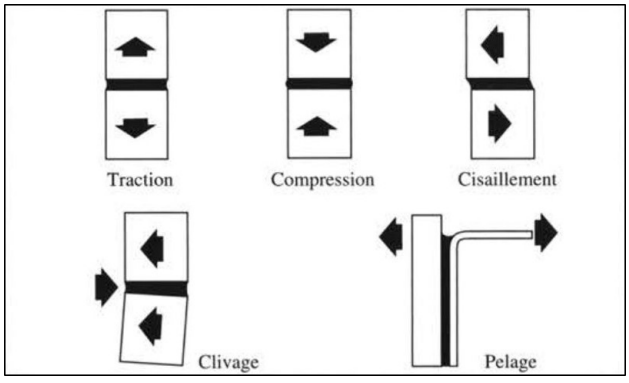


FIGURE *1.1.4* – ***Les différents types de sollicitations mécaniques des joints collés [2]***

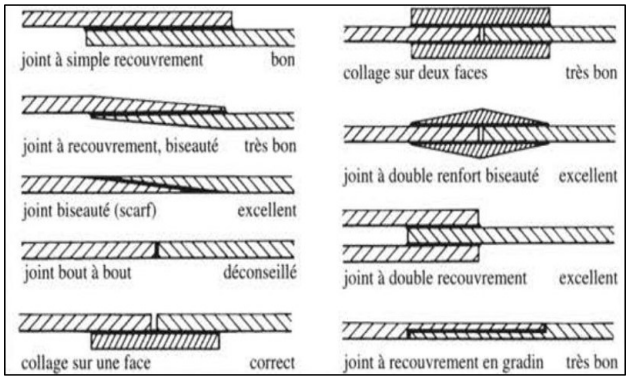


FIGURE *1.1.5* – ***Exemples de conception de joints de colle favorisant le cisaillement, la traction et la compression [2]***

Lors d'un collage, l'un des points les plus importants est le respect des proportions de mélange résine/durcisseur, et ce, quel que soit le système d'application. Le système de cartouche bi-composant présente l'avantage d'un dosage précis et d'un mélange automatique des deux composants. Un pistolet actionne les pistons de chaque compartiment et le mélange s'effectue dans un mélangeur statique.

Le temps de polymérisation peut varier selon la colle utilisée. Certaines polymérisent en quelques minutes, tandis que pour d'autres, la durée de polymérisation peut être de plusieurs heures. Une température plus élevée permettra de réduire ce temps de polymérisation. Il existe plusieurs techniques pour activer la polymérisation :

— L'étuvage des pièces de quelques minutes à quelques heures.

— L'induction : chauffage très rapide des substrats métalliques. Le temps de polymérisation est de quelques dizaines de secondes.

— Les hautes fréquences et micro-ondes : chauffage intrinsèque de l'adhésif par agitation moléculaire dont le temps de polymérisation est de quelques dizaines de secondes.

Cependant, accélérer la polymérisation d'un adhésif en le chauffant peut modifier la composition du joint de colle et donc certaines caractéristiques mécaniques. Il est donc primordial de savoir quelles caractéristiques sont attendues une fois la polymérisation terminée.

1.3.2 Revêtements polymère/peinture et vernis

Les revêtements sont appliqués lors des dernières étapes du procédé de protection des métaux. Leur fonction principale est de protéger le substrat de son environnement en agissant comme une barrière physique contre l'eau, l'oxygène ou l'agression mécanique. Le revêtement protégera le substrat des différentes espèces agressives auxquelles il pourrait faire face [7, 8].

Une grande variété de familles de dépôts organiques existe, notamment acryliques, acétates, époxydes, polyesters, polyéthylènes, vinyles, etc. Les principales difficultés retrouvées lors de la protection de métaux par des revêtements organiques sont [7, 8] :

— L'obtention de couches uniformes

— L'adhésion

— Le risque de dégradation du polymère exposé au rayonnement UV, à l'humidité, aux cycles thermiques, aux sollicitations mécaniques et à des agents corrosifs.

1.4 Théories fondamentales de l'adhésion

L'adhésion étant utilisée dans différents domaines, différentes théories existent. Ces différentes théories sont complémentaires et parfois contradictoires.

La théorie de l'ancrage mécanique [9–11], qui considère qu'un ancrage a lieu entre le polymère et les aspérités de la surface rugueuse du substrat. Ce mécanisme n'est possible que s'il y a une bonne mouillabilité de l'adhésif.

La théorie électrostatique développée par Derayagin et Coll en 1934 [12] considère que le système polymère/substrat peut être assimilé à un condensateur. Les couches d'oxydes (à caractère ioniques) et les hétérogénéités chimiques présentes et les défauts présents en surface créent des charges électrostatiques.

La théorie de la diffusion proposée par Voyuskii [13] s'applique aux matériaux polymères compatibles. C'est-à-dire qu'il faut qu'un monomère soit soluble dans un autre monomère. Cette théorie fait donc appel à l'interdiffusion des molécules ou des chaînes. Une zone d'interdiffusion fait donc son apparition au profit de l'interface entre les deux matériaux. Les propriétés physico-chimiques de l'interphase vont évoluer du premier matériau jusqu'au second. C'est donc une adhésion contrôlée par les phénomènes de diffusion.

La théorie de l'absorption [14], attribuée aux forces intermoléculaires existantes à l'interface (liaisons de types Van Der Waals). Du fait de leur faible champ d'action, il est nécessaire d'avoir un bon contact entre le polymère et le substrat, c'est-à-dire d'avoir une bonne mouillabilité du polymère sur la surface. Cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, dont l'apparition de traitement de surface, les primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs.

1.4.1 Approche en énergie et en contrainte

1.4.1.1 Énergie de rupture

Dans l'approche thermodynamique de l'adhésion, un bilan énergétique simple est effectué pour évaluer le travail à apporter pour rompre l'interface entre deux milieux en contact. Ce travail est calculé comme la différence entre la somme des énergies libres des

surfaces des deux milieux et l'énergie interfaciale entre les milieux 1 et 2 : l'énergie de surface en termes de travail d'adhésion W_a est de la forme :

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{1.1}$$

γ_1 et γ_2 étant les énergies de surface respectives des matériaux 1 et 2 et γ_{12} l'énergie interfaciale entre les phases 1 et 2.

En pratique, ce bilan fourni une évaluation à minima de cette énergie de rupture correspondant au travail réversible d'adhésion. En pratique, de nombreux autres phénomènes irréversibles sont impliqués dans ce processus (plasticité, viscosité, ...) et qui se développent en volume plutôt qu'en surface et sont donc plus dissipatifs.

L'énergie de rupture (ou taux de restitution d'énergie critique) que l'on notera G est supérieure aux valeurs des énergies de surface W_a (travail d'adhésion) et W_c (travail de cohésion). En effet, il faut prendre en compte d'autres processus d'absorption de l'énergie qui peuvent être dus à la déformation plastique et visco-élastique. Si l'on note G_0 la moyenne de W_a ou W_c lorsque la fissure se propage dans le joint, alors :

$$G = G_0 + \psi \tag{1.2}$$

ψ représentant les énergies de déformation plastique et visco-élastique dissipées lors de la fissuration. Cette valeur est beaucoup plus grande que G_0. Cependant, il ne faut pas négliger l'impact de G_0 sur G. Un G_0 faible ne transmettrait pas des contraintes assez élevées pour obtenir un ψ élevé, et par conséquent une déformation plastique. Dans certains cas, G_0 et ψ sont proportionnels.

1.4.1.2 Contrainte de rupture

Les expériences menées par Griffith [15] pour expliquer les ruptures des matériaux fragiles ont montré que le produit de la racine carrée de la longueur de fissure a et de la contrainte nominale dans une structure fissurée était à peu près constant (C) :

$$\sigma_f \sqrt{a} \approx C \tag{1.3}$$

En élasticité linéaire, la théorie veut que la contrainte en pointe de fissure dans un matériau idéalement élastique soit infinie. De ce fait, Griffith a proposé un critère énergétique afin d'expliquer la relation observée. Le développement d'une fissure nécessite la création de deux nouvelles surfaces et par conséquent l'augmentation de l'énergie de surface. Il en a donc déduit que :

$$C = \sqrt{\frac{2E\gamma_1}{\pi}} \tag{1.4}$$

avec E le module de Young du matériau et γ l'énergie de surface du matériau.

Cette théorie a été développée pour des matériaux fragiles comme le verre. Cependant, pour des matériaux ductiles, bien que l'équation 1.3 soit toujours vraie, la corrélation avec l'énergie de surface est souvent irréaliste. Les grandeurs mesurées sont en effet bien supérieures, car il y a toujours une déformation plastique en pointe de fissure. Des travaux menés par Irwin [16] ont montré comme expliqué précédemment (voir équation 1.2) que la plasticité jouait un rôle important. De ce fait, le critère de Griffith une fois corrigé implique que σ_f vaut :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{EG}{\pi a}} \tag{1.5}$$

1.4.2 Théorie mécanique

la théorie mécanique met en avant le fait que l'adhésif pénètre dans les aspérités de le surface afin de créer un ancrage mécanique de l'adhésif. Sa validité a largement été discutée du fait des différents résultats d'études d'adhésion de surfaces similaires, mais avec des degrés de rugosité différents. Ces résultats ont pu témoigner des difficultés liées à la préparation des surfaces à coller par un adhésif visqueux [9].

Les surfaces rugueuses ont des points d'accroche, des vides et des aspérités qui agiront comme des points de concentration de contraintes. Ces concentrations de contraintes peuvent améliorer l'adhésion avec un adhésif ductile en initiant une déformation plastique locale ce qui augmente l'énergie dissipée lors d'une rupture (ψ - équation 1.2) [9]. Des expériences de contrôle ont montré que des surfaces rugueuses permettent une adhésion plus forte que des surfaces lisses [17].

La rugosité joue un rôle important dans l'adhésion (théorie mécanique de l'adhésion). Les « effets mécaniques » ne sont pas les seuls à contribuer à l'adhésion, il est donc intéressant « d'explorer pourquoi la rugosité peut conduire à une bonne adhérence » [9].

L'énergie de rupture G est une énergie par unité d'aire. Plus la surface de cette interface est importante, plus l'énergie de surface G_0 de la zone macroscopique de l'interface sera importante. En modifiant la rugosité de l'interface, on augmente proportionnellement l'adhérence comme l'ont démontré Gent et Lai [18]. Cependant, une surface trop rugueuse peut également avoir l'effet inverse et réduire l'énergie d'adhésion (voir figure 1.1.6). En effet, il est nécessaire que la colle pénètre dans les aspérités créées par l'abrasion. Si l'adhésif n'est pas capable de fluer, il y a moins de contact entre la colle et la surface, et l'air piégé peut entraîner une réduction de la résistance ou des collages mal protégés des conditions ambiantes.

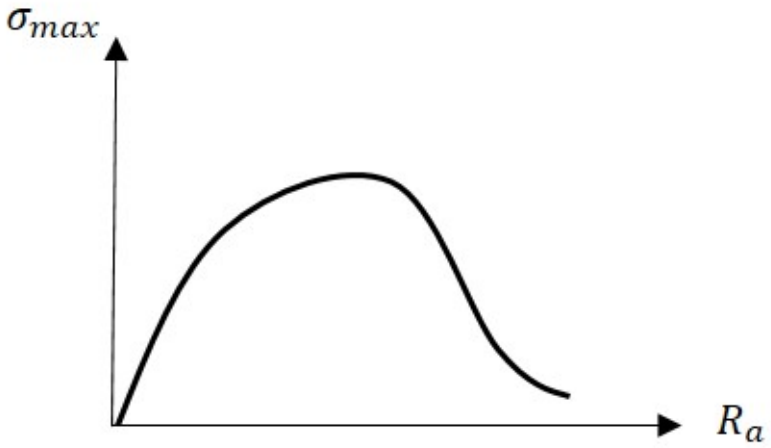


FIGURE *1.1.6* – ***Évolution de la contrainte maximale en fonction de la rugosité***

1.4.3 Forces impliquées lors de l'adhésion

1.4.3.1 Force de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals entre les solides varient considérablement sur de courtes distances de séparation. Plus précisément, la force est inversement proportionnelle au carré de la distance de séparation. Pour les surfaces rugueuses, les aspérités de surface agissent comme des espaceurs qui séparent les surfaces et servent à réduire la zone de contact, car l'aspérité elle-même est plus petite que la surface native. Par conséquent, la rugosité de surface réduit la force nécessaire pour séparer les surfaces en contact, ou la force d'adhésion, par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux surfaces lisses [19]. Les surfaces réelles ne sont pas parfaitement lisses, et même la rugosité à l'échelle nanométrique peut affecter la force d'adhésion [20].

1.4.3.2 Théorie du contact adhésif (Hertz, DMT, JKR)

Ces différentes théories décrivent le contact entre deux corps élastiques homogènes. Les forces de liaison considérées à l'interface sont de type van der Waals. En 1896, Hertz [21], a fait la description du contact élastique en faisant les hypothèses suivantes : solides élastiques, surfaces lisses, surface de contact petite par rapport aux dimensions des solides, adhésion négligeable et absence de frottements. Son approche permet d'obtenir la forme de l'aire de contact, la charge dépendante du rayon de contact, ainsi que les contraintes et déformations dans la zone de contact.

Johnson-Kendall-Roberts (JKR - 1971) [22], ont élargi la théorie de Hertz de deux surfaces sphériques élastiques non adhérentes à des solides qui adhèrent. L'adhérence est due à la tension superficielle finie. Dans la théorie JKR, les forces d'attraction entre les

sphères sont infiniment courtes et donc localisées dans la zone de contact. Les formes des zones de contact pour les théories de Hertz et JKR sont représentées sur la figure 1.1.7.

Derjaguin-Muller-Toporov [23] argumentent le fait que les forces d'attraction entre les surfaces ont une plage finie. Elles agissent également en dehors de la zone de contact où la distance entre les surfaces est faible. Les forces en dehors de la zone de contact sont responsables de la déformation de la zone de contact et déterminent le rayon de contact. Pour les théories JKR et DMT, la force d'adhésion F_c ou d'arrachement ne dépend que de la tension interfaciale et du rayon de courbure de la surface non déformée, et elle est indépendante du rayon de contact et des caractéristiques élastiques du matériau : $F_c = \frac{3}{2}\pi W_a R$ avec W_a l'énergie d'adhésion et R le rayon de la sphère.

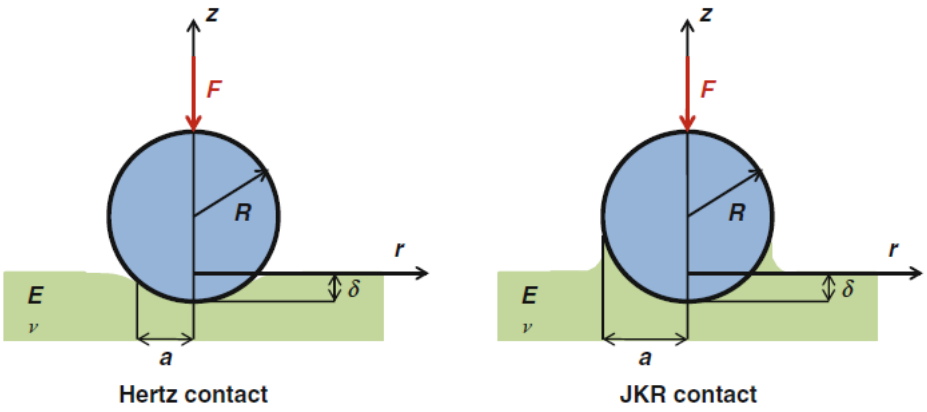


FIGURE *1.1.7* – ***Zone de contact des théories de Hertz et JKR [9]***

1.4.3.3 Forces capillaires

La présence d'humidité atmosphérique et d'autres vapeurs liquides peut affecter de manière significative les propriétés d'adhérence des surfaces de contact. La condensation capillaire de l'eau autour des points de contact de surface est un effet important. Les liquides qui sont facilement mouillés (faibles angles de contact) se condenseront à partir de la vapeur sur les surfaces des pores et des fissures. Par conséquent, un ménisque liquide peut se former entre les surfaces en interaction. L'adhérence est affectée dans les systèmes où la surface de contact est inférieure à la longueur du capillaire [9].

2 Traitements de surfaces

2.1 Introduction

Il est grandement recommandé de réaliser un traitement de surface sur toutes les surfaces à coller lors d'un collage structural. Les traitements appliqués dépendront des exigences du joint et des conditions dans lequel il sera utilisé. D'autres facteurs comme

le type de surface, la forme des substrats et les contraintes de production interviennent dans le choix du traitement adéquat.

Les traitements de surfaces sont nécessaires à la bonne adhésion d'un adhésif sur la surface à coller. La réalisation de traitements permettra également de minimiser des dommages potentiels, liés à des facteurs externes tels que :

— La corrosion

— Le vieillissement environnemental (humidité, température)

La fonction principale d'un traitement de surface est de fournir les propriétés physiques et chimiques souhaitées à la surface concernée. Un traitement de surface facilitera donc une ou plusieurs des fonctions suivantes [9] :

— Supprimer ou empêcher la formation de couches de faible cohésion, non adhérentes ou encore de polluants sur la surface à adhérer. Ces couches peuvent être des huiles de machines, des oxydes ou hydroxyde et des contaminations atmosphériques. L'utilisation de solvants ou de savons permet d'éliminer les graisses et huiles en surface. Des procédés plus agressifs (attaque acide, décapage) sont nécessaires pour enlever les couches natives d'oxyde.

— Maximiser la mouillabilité de l'adhésion sur la surface, favoriser l'étalement, le remplissage des aspérités de surface.

— Générer une structure ou une texture spécifique. Un traitement de surface permet de créer une surface étendue qui peut être utilisée par l'adhésif s'il a la capacité de s'écouler dans les pores.

— Passiver les substrats est primordial pour ceux présentant une tension de surface élevée, car ils ne sont pas seulement réceptifs à l'adhésif mais également à toute forme de contamination. Ces contaminations peuvent être organiques ou inorganiques. Elles vont avoir une influence sur la réduction de l'énergie de surface. Les processus de passivation vont offrir une protection à la surface après le collage en fournissant une résistance électrochimique et une barrière à la corrosion du substrat.

Le traitement de surface minimum à réaliser sur une surface pour réaliser un collage est un dégraissage. Il va permettre d'éliminer les premiers contaminants comme expliqué ci-dessus. Il y a une hiérarchie des traitements de surface. Un traitement de surface par abrasion tel qu'un sablage améliorera l'adhésion par rapport à un simple dégraissage. De même qu'un traitement chimique permettra d'éliminer d'autres types de contaminant tout en améliorant la rugosité de la surface par rapport à un traitement mécanique. Les processus de traitements les plus avancés fournissent toutes les propriétés physiques et chimiques nécessaires à l'obtention d'une bonne adhérence et d'une bonne durabilité.

Comme le montre la figure 1.2.1, de nombreuses propriétés sont liées à la surface du matériau employé : résistance à la corrosion, résistance à l'usure, résistance à la fatigue thermique, aptitude au frottement ou encore aptitude au collage.

En ce qui concerne l'aptitude au collage, la force de liaison entre le substrat et l'adhésif dépend de l'intensité des forces par unité de surface de l'aire en contact [24]. Selon la nature de la couche à faire adhérer, le degré de nettoyage sera plus ou moins important.

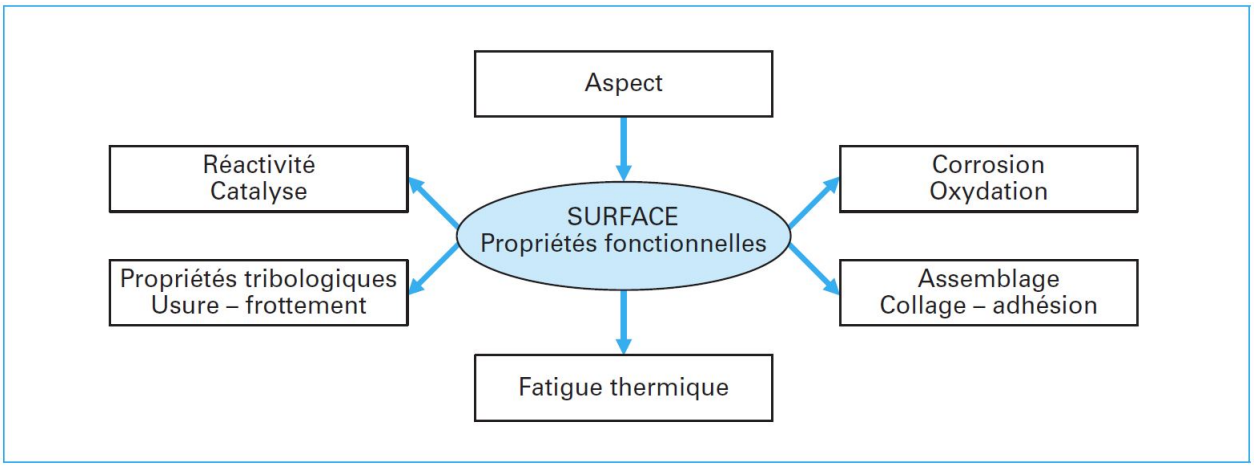


FIGURE *1.2.1* – ***Propriétés fonctionnelles d'une surface [25]***

2.2 Problèmes liés à la contamination des surfaces

L'élimination de la contamination présente sur la surface est une exigence fondamentale pour établir une bonne adhésion. C'est une étape essentielle dans le processus de la confection de joints collés. En plus d'influencer la thermodynamique de la surface, ces contaminants peuvent former des couches de faibles cohésion [26]. Il existe de nombreuses formes de contaminations, Averill [27] en a dressé une liste.

Les contaminants peuvent être distingués en deux groupes : les contaminants organiques et les contaminants inorganiques. L'élimination du premier groupe de contaminants peut être faite par l'intermédiaire de procédés de dégraissage simples. Tandis que les contaminants inorganiques peuvent nécessiter une combinaison de différents dégraissages.

La qualité du collage résulte de l'influence des contaminants réduisant l'énergie libre de surface [28–34]. Une étude de Smith et Crane [28], montre l'influence de niveaux de contamination contrôlés et leur effet sur la force de liaison d'un alliage d'aluminium. D'autres travaux ont été menés dans le domaine du collage automobile où l'adhésion de surfaces lubrifiées est souhaitée. Il a été étudié la capacité des adhésifs à déplacer ou absorber les contaminants pour faciliter la formation de liaisons avec le substrat. Hong et Boeno (1995) [29] ont montré que la formulation peut jouer un rôle dans l'accueil des huiles sur des aciers électrozingués. Dans une étude analogue, Minford (1981) [30] a examiné les effets de lubrifiants considérés comme des contaminants sur des aluminiums collés et soudés par points. L'effet des contaminants sur la résistance d'un joint est complexe et cela a davantage été souligné par Olsson-Jacques [34] qui a étudié l'influence de carburant

d'avion sur différentes surfaces traitées différemment (sablage, sablage+silane, abrasion, abrasion+silane).

2.3 Les différents traitements de surfaces

Plusieurs traitements de surfaces existent tel que le dégraissage (chimique, mécanique) ou encore le décapage lui aussi pouvant être chimique ou mécanique [35]. Chaque traitement de surface présente des avantages et des inconvénients comme le présente le tableau 1.2.1.

Type de traitement	Adhésion	Avantages	Inconvénients
Dégraissage	+		Ne peut pas être utilisé seul
Décapage mécanique	+	Texturation de la surface Augmentation de la rugosité de la surface	Contamination par l'huile machine Ne peut pas être utilisé seul
Décapage chimique	++	Elimination des tous les contaminants	Utilisation de produits dangereux Traitements sur grandes surfaces et géométrie complexexs
Primaire d'adhésion	++	Temps de stockage Protection de la surface	Ajout d'une couche supplémentaire
Laser	+++	Facteur humain éliminé Reproductibilité	Coût

TABLE 1.2.1 – Comparaison des différents traitements de surfaces

2.3.1 Dégraissage des métaux

Le dégraissage est utilisé pour enlever toutes les graisses ou poussières déposées sur le substrat à la suite du décapage mécanique et lorsqu'on le manipule avec les mains [36].

- Dégraissage par solvant : pouvoir dissolvant de liquides organiques divers. Cette technique est utilisée en pré-dégraissage pour les pièces très grasses.
- Dégraissage en phase aqueuse ou semi-aqueuse : solutions alcalines, neutres, émulsionnables (dégraissage chimique).
- Dégraissage par voie mécanique : projection de dioxyde de carbone congelé ou de billes de glace.
- Dégraissage UV-ozone : la combinaison des deux phénomènes permet la rupture des liaisons des contaminants organiques.

2.3.2 Traitement mécanique

Le décapage mécanique est une étape importante car il permet de créer une surface plus rugueuse sur laquelle la colle va pouvoir adhérer [37] :

- « Par frottement répété des pièces en contact de fragments métalliques ou d'abrasifs pulvérulents, maintenus dans (ou sur) un système approprié et animé généralement d'un mouvement de rotation. »

— « Par arrachement, grâce aux multiples impacts de petites particules abrasives, projetées avec une énergie cinétique suffisante (sablage). »

2.3.3 Traitements chimiques des métaux

A la suite du dégraissage, une étape de décapage chimique permet de nettoyer de façon plus sévère le substrat. Il est utilisé pour enlever toutes les matières d'origine organique, mais il permet aussi d'améliorer la rugosité et donc les propriétés d'adhérence. Ce décapage n'est pas nécessaire pour tous les adhésifs.

La nature du décapage chimique va dépendre du substrat sur lequel l'adhésif sera collé. Chaque matériau n'aura pas la même réaction suivant l'acide qui sera utilisé. Avec des attaques chimiques, il n'est pas rare qu'un dépôt se forme suite au décapage [38].

2.3.4 Primaires d'adhésion

Les primaires d'adhésion sont utilisés afin d'améliorer le collage. Leurs caractéristiques physico-chimiques permettent d'avoir une bonne accroche avec les substrats métalliques et les adhésifs. Par ailleurs, l'utilisation de primaires aide à la protection du substrat. De ce fait, une pièce qui aura été primée (protégée par un promoteur d'adhésion) pourra être conservée plus longtemps avant réalisation des opérations de collage.

2.3.5 Traitements des surfaces par laser

Le traitement de surface par laser est de plus en plus prisé car beaucoup plus répétable que des traitements de surface plus classiques (dégraissage, sablage). Par ailleurs, son utilisation permet de se passer des produits chimiques. L'utilisation d'un laser enlève « l'impact humain » et permet notamment d'améliorer la reproductibilité. Lors du passage du laser, une fine couche de métal est enlevée, ce qui vient texturer la surface du métal et par conséquent augmenter l'aire pouvant être en contact avec l'adhésif. Il y a une augmentation de la rugosité bien meilleure qu'avec un traitement mécanique de type sablage. De plus, le fait d'enlever une couche de métal, élimine tous contaminants présents à la surface du métal.

2.4 Les types de ruptures

Les tests d'adhésion sont ceux qui permettent de mesurer le taux de restitution d'énergie associé à la localisation de la rupture [38].].Les assemblages collés sont dimensionnés de façon à supporter les contraintes lors de leur mise en service sans s'endommager. Les ruptures doivent être cohésives dans l'adhésif et non adhésives. C'est-à-dire que la résistance à la rupture à l'interface doit être supérieure à la résistance à la rupture du joint

(c'est le signe d'un protocole de collage maîtrisé où en particulier l'adhésion entre adhésif et substrat est assurée par un protocole de préparation de surface robuste).

Ainsi, lorsque la rupture a lieu au niveau de l'interface entre l'adhésif et le substrat, on parlera de rupture adhésive (ou interfaciale). Si une fine couche d'adhésif est observée sur le substrat et que le reste est décollé à l'interface, c'est une rupture mixte (adhésive/cohésive). Lorsque l'adhésif est présent sur la surface de chaque substrat, c'est une rupture cohésive. Cela suppose qu'il y avait suffisamment de points d'accroches (aspérités suffisamment nombreuses) à l'interface entre le substrat et l'adhésif pour transmettre la force appliquée lors du chargement. La figure 1.2.2, représente les différents types de ruptures que l'on peut observer lors des tests d'adhésion.

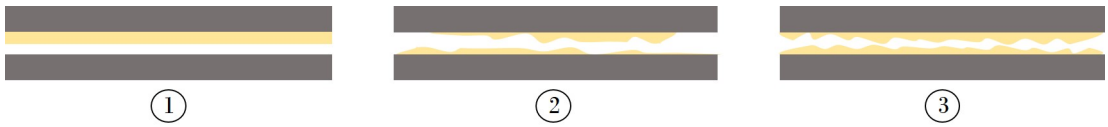


FIGURE *1.2.2* – ***1. Rupture adhésive - 2. Rupture mixte - 3. Rupture cohésive***

Le collage est bien réalisé lorsque la rupture est de type cohésive. C'est l'un des critères de qualité retenu pour qualifier les assemblages collés. Une rupture cohésive permet de s'intéresser aux caractéristiques intrinsèques de l'adhésif testé et non à celles de l'interface substrat/adhésif. Cependant, il est intéressant de pouvoir connaître le moment à partir duquel on passe d'une rupture cohésive à une rupture adhésive lors d'essais de vieillissement.

3 Caractérisation mécanique des interfaces collées et revêtements polymères

3.1 Caractérisation mécanique des interfaces et assemblages collés

Afin de caractériser les assemblages collés, différents essais peuvent être mis en place et diffèrent par le type de sollicitation que subira la pièce lors de son utilisation. Ces essais peuvent être séparés en deux catégories : les essais de caractérisation de la résistance et les essais mesurant la ténacité du joint de colle.

On peut considérer quatre catégories de sollicitations pouvant être liées aux types d'assemblages rencontrés en pratique :

— **Traction** : Joint sollicité perpendiculairement à la surface de l'assemblage. Les contraintes sont perpendiculaires au joint et à chaque instant, son ensemble est sous contrainte.

— **Pelage** : Traction localisée à l'extrémité de l'assemblage. Un des substrats doit être flexible. Les contraintes maximales sont situées au bord des lèvres.

— **Clivage** : Sollicitation intermédiaire entre la traction et le pelage. Cette sollicitation est observée aux extrémités d'assemblages rigides. Les contraintes ne sont pas distribuées uniformément.

— **Cissaillement** : Joint sollicité parallèlement aux surfaces de l'assemblage. Les contraintes les plus importantes sont réparties parallèlement au plan du joint.

3.1.1 Essais de caractérisation de la résistance

Les essais de caractérisation de la résistance mécanique d'une interface collée ont pour objectif de déterminer la contrainte à rupture de l'assemblage (exprimée en MPa). Dans ces essais, on cherche à établir une distribution de contrainte uniforme le long du plan de joint de façon à exprimer cette contrainte sous la forme $\sigma_R = \frac{F_{max}}{S}$ où F_{max} est l'effort maximal appliqué à l'assemblage en cours d'essai et S est la section travaillante (section du plan de joint).

Parmi les essais les plus communs, permettant de caractériser la résistance des assemblages collés, on peut trouver les essais de traction sur une éprouvette simple ou double recouvrement, TAST, bout à bout, SCARF, et plus récemment les essais Arcan.

La caractérisation de la résistance au cisaillement sur éprouvette simple recouvrement (voir figure 1.3.1) reste une des méthodes les plus utilisées pour caractériser la résistance d'un joint collé. Ceci est dû à la simplicité de sa mise en œuvre. L'alignement des substrats et le contrôle de l'épaisseur sont des paramètres importants à prendre en compte lors de ce test. En effet, cet essai est en réalité un essai structure au sens où la distribution des contraintes dans l'adhésif est à la fois multiaxialle et hétérogène. La distribution des contraintes dépend du rapport entre raideurs des substrats et de l'interface. En conséquence, non seulement les propriétés des matériaux influencent le résultat, mais également la géométrie de l'éprouvette (épaisseurs, longueur de recouvrement ...).

FIGURE *1.3.1* – ***Géométrie d'une éprouvette SLJ (Simple Lap Joint)***

L'essai bout à bout, consiste à effectuer un essai de traction sur deux substrats de section souvent cylindrique, le plan de joint étant perpendiculaire à l'axe des cylindres ainsi qu'au plan de joint. Le joint est alors sollicité en tension. Des configurations alternatives sont proposées pour tester l'adhérence de revêtements et patch appelés pull off (norme ISO 4624, ISO 16276) ou tack test où un plot est collé sur la surface qui sert de point d'amarrage pour appliquer la sollicitation de tension. Différentes configurations sont utilisées où le revêtement est détouré ou non. Le résultat de l'essai est indiqué en effort à l'arrachement, converti en contrainte en divisant par la section du plot collé. Cet essai permet d'obtenir rapidement des données sur la résistance d'un revêtement 1.3.2).

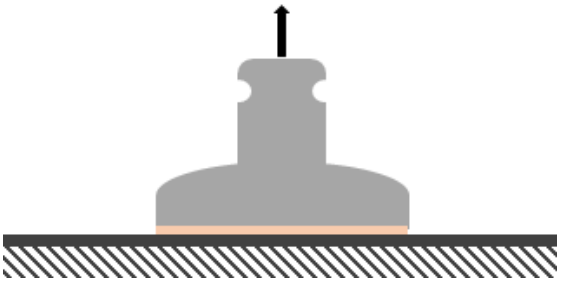


FIGURE *1.3.2* – ***Géométrie d'une éprouvette de Pull-Off (équivalent à l'essai bout à bout – norme ISO 6922)***

Lors d'un essai de pelage (voir figure 1.3.3), on mesure la force nécessaire au décollement d'un substrat flexible d'une interface. Ces essais sont réalisés lorsque la flexibilité d'un des deux substrats est importante de sorte qu'il ne peut transmettre de couple de flexion. Le substrat flexible est sollicité en tension, le substrat rigide est guidé en translation de façon à maintenir constant l'angle entre la direction d'application de l'effort et l'interface fissurée. Lors de l'essai de pelage, des valeurs stationnaires d'effort appliqué sont attendues de sorte qu'un bilan énergétique simple permet d'évaluer le taux de restitution d'énergie critique nécessaire à propager la fissure : $G_C = F(1 - cos\theta)/w$. Cette relation est valable pour des substrats peu élastiques et reste un bilan énergétique très global de sorte que l'ensemble des processus dissipatifs se déroulant durant l'expérience contribuent à l'expression du G_C.

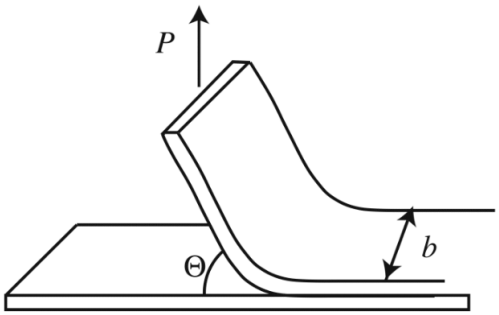


FIGURE *1.3.3* – ***Essai de pelage [39]***

Différents comportements sont observés durant les expériences de pelage qui dépendent fortement de la vitesse de fissuration. En particulier, on observe fréquemment des phénomènes de stick slip où l'avancée de la fissure résulte de la succession de propagations rapide et phases d'arrêt avec rechargement. On trouve un pic de force au démarrage puis un plateau en dents de scie. C'est le pic au démarrage qui est généralement utilisé pour caractériser la force de pelage. Pour les adhésifs, on ne prend pas en compte le premier pic, on fait une moyenne sur la force pendant l'essai et on la divise par la largeur de l'échantillon. Une valeur de la résistance est alors obtenue en N/cm. Par ailleurs, suivant l'angle de pelage, la résistance sera plus ou moins importante.

3.1.2 Mesure de ténacité

La ténacité est un paramètre matériau au même titre que sa limite élastique ou son module d'élasticité. Généralement, elle est déterminée expérimentalement à l'aide d'éprouvettes préalablement pré-fissurées CT (Compacte traction), DCB (Double Cantilever Beam voir figure 1.3.4). L'essai DCB sera lors de notre étude l'essai de référence avec lequel seront déterminés les taux de restitution critiques d'énergie des collages étudiés. Un des objectifs du travail mené sera de raccorder les valeurs obtenues au moyen des essais alternatifs à ces données de référence.

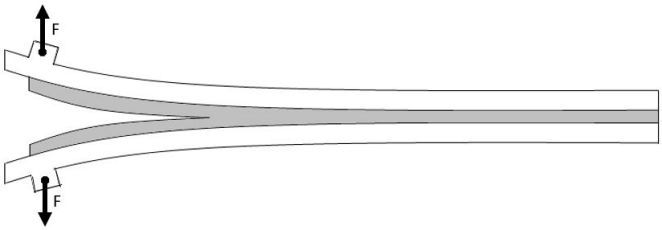


FIGURE *1.3.4* – ***Schématisation de l'essai DCB***

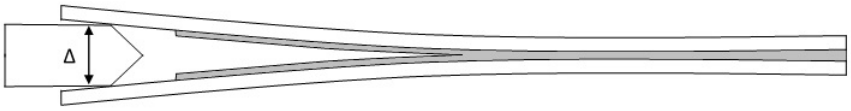


FIGURE *1.3.5* – ***Schématisation de l'essai de clivage en coin***

Le clivage de joint (voir figure 1.3.5) a été abordé pour la première fois par J.W. Obreimov en 1930 [40] afin de déterminer l'énergie superficielle du mica. Ce principe a ensuite été plus approfondi avec le développement du test DCB (Double Cantilever Beam) par Mostovoy et Ripling en 1966 [41]. « Ce test est depuis devenu la méthode la plus ancienne pour déterminer des taux de restitution d'énergie dans le domaine des joints collés » [38]. Cet essai consiste à propager une fissure en venant tirer sur les deux substrats collés. Généralement une fissure artificielle est créée à l'aide d'un film téflon.

A la suite de ces travaux, le test de clivage en coin fut « développé par J. Marceau en 1977 [42] de la compagnie Boeing d'où le nom de « Boeing wedge test ». Le principe de cet essai est de venir insérer un coin en bout d'éprouvette (voir figure 1.3.5). Par ce procédé, la fissure se propagera au cours du temps pour un écartement constant en bout de poutre.

En 1986, J. Cognard [43–45] a commencé à utiliser ce test pour l'étude d'adhésifs structuraux sous environnements agressifs. Les joints collés époxy testés ont été exposés à l'humidité, la température ou encore une pollution atmosphérique. Avec ces essais, il a pu mettre en évidence l'impact d'un environnement sévère sur la longueur de fissuration

et le taux de restitution d'énergie au cours du temps comme on peut le voir sur les tableaux 1.3.1 et 1.3.2. Dans le premier tableau, on constate que plus l'exposition à un environnement sévère est longue et plus le taux de restitution d'énergie est faible. Au bout d'un an d'exposition, celui-ci a été divisé par 10 et la longueur de fissure est quasiment multipliée par 2. On observe aussi l'impact important de l'eau sur la longueur de fissuration de l'adhésif dans le second tableau.

	Temps (jours)						
	0	1	33	47	95	160	310
a (mm)	10	11,2 ± 0,4	14,5 ± 0,5	16,3 ± 0,5	16,7 ± 0,3	16,9 ± 0,1	17,5 ± 0,3
W ($J.m^{-2}$)	500	315	110	72	65	61,3	55

TABLE 1.3.1 – Variation de la longueur de fissuration et de l'énergie d'adhérence avec un temps d'exposition en milieu tropical ($\mathbf{40^oC}$ et 90% HR) [43]

	Numéro de l'éprouvette										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne
Longueur de fissure à l'air libre (mm)	7	8	8	8,5	8,5	8,5	8,5	9	9	9	8 ± 1
dans l'eau	12	12	12	12,5	14	15,5	17	17	17	18	15 ± 3
avec de la vapeur d'eau	-	10,5	-	11	11	12	-	12,5	-	-	11,5 ± 1

TABLE 1.3.2 – Comparaison de la longueur de fissuration d'un joint de colle clivé soit dans l'air, l'eau ou la vapeur d'eau [45]

Le suivi de l'avancée de la fissure est historiquement effectué de façon visuelle. Plus récemment la corrélation d'image ou encore des mesures extensométriques ont été employées pour suivre la déformation des substrats, ce qui permet de suivre la propagation de la décohésion en continu et sans interrompre les expérimentations [46–48]. Le fait d'utiliser des jauges de déformation permet d'avoir un suivi plus précis de la fissure et de pouvoir laisser l'éprouvette sur le montage. A partir de ces déformations et de la théorie des poutres, on peut donc en déduire l'avancée de la fissure au sein du joint de colle. Cette technique est retenue lors des essais de clivage en coin.

Des configurations alternatives au DCB existent pour caractériser la résistance à la fissuration d'interfaces collées sous d'autres de sollicitations que le mode I. Les configurations principales employées pour le mode II sont :

— La flexion trois points (ENF)

— La flexion quatre points (4-ENF)

— La flexion avec encastrement (ELS - *End Loaded Split*)

Les deux principaux essais de types ENF sont donc les flexions trois points et quatre points. Lors de ces essais, l'éprouvette est pré-fissurée et un moment de flexion est appliqué par l'intermédiaire de 3 ou 4 points comme le montrent les figures 1.3.6 et 1.3.7. Ainsi, une rupture en mode II pur est obtenue [49–52].

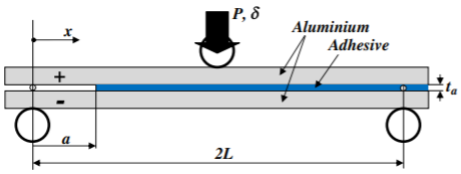


FIGURE *1.3.6* – ***End Notched Flexure [53]***

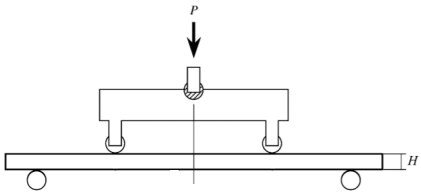


FIGURE *1.3.7* – ***4-End Notched Flexure [54]***

Ces tests également applicables pour caractériser la résistance au délaminage dans les matériaux composites sont inventoriés de façon exhaustive dans l'article de Szekrényes A. (2002) [55].

3.1.2.1 Essai DCB

L'essai DCB bien qu'ancien, sert encore de support à de nombreux travaux. De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer à partir de données expérimentales de natures diverses non seulement le taux de restitution critique d'énergie de l'interface, mais également plus récemment les lois de séparation de l'interface. Dans le premier cas, les analyses reposent sur l'application des concepts de la mécanique linéaire de la rupture, dans le second cas des analyses numériques ou l'application de concepts issus de la mécanique non linéaire de la rupture permettent de caractériser le comportement de l'interface sous forme de loi d'évolution contrainte de cohésion en fonction du déplacement relatif aux frontières de l'interface.

Afin d'analyser et de mesurer le taux de restitution d'énergie d'un adhésif, il existe plusieurs méthodes de dépouillement des essais de fissuration (*Mécanique élastique linéaire de la rupture, MELR* [56]) qui exploitent la force et le déplacement mesurés lors d'un essai. Ces différentes méthodes ont pu être testées et comparées.

Méthode de l'aire

La méthode de l'aire consiste à calculer le taux de restitution d'énergie à partir de la relation suivante :

$$G = \frac{\Delta U}{w \Delta a} \tag{1.6}$$

Avec :

— G, le taux de restitution d'énergie

— ΔU, l'énergie élastique restituée lors de la propagation.

— Δa, la différence de longueur de fissure entre deux instants t.

— w, la largeur de l'éprouvette

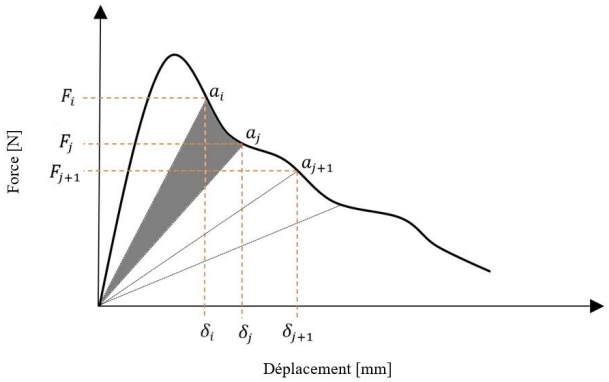


FIGURE *1.3.8* – ***Exemple de courbe force-déplacement d'un essai DCB à partir de laquelle le taux de restitution d'énergie est calculé avec la méthode de l'aire***

ΔU est calculée lors d'essais avec des charges-décharges comme illustré dans la figure 1.3.8. Dans le cadre de la théorie MELR, l'énergie dissipée s'exprime comme suit :

$$\Delta U_i = U_j - U_i = \frac{1}{2}(F_i\delta_j - F_j\delta_i) \tag{1.7}$$

Où F_i et δ_i sont la force et le déplacement pour la longueur de fissure a_i tandis que F_j et δ_j sont la force et le déplacement pour la longueur de fissure a_j.

On a donc :

$$G = \frac{U_j - U_i}{w.(a_j - a_i)} = \frac{\frac{1}{2}(F_i\delta_j - F_j\delta_i)}{w.(a_j - a_i)} \tag{1.8}$$

Méthode de la complaisance

La méthode de la complaisance qui est la méthode utilisée lors des différentes campagnes d'essais réalisées dans ces travaux de thèse, a été développée par Irwin et Kies [57]. Ils ont démontré que l'on pouvait calculer le taux de restitution d'énergie à partir la complaisance qui vaut :

$$C = \frac{\Delta}{F} = \frac{2.a(t)^3}{3.E.I} \tag{1.9}$$

L'énergie de déformation due au moment fléchissant pour chacune des poutres vaut :

$$U = \frac{1}{2.E.I}\int_0^{a(t)} M^2(x)dx \tag{1.10}$$

Avec $M(x) = F.x$, d'où :

$$U = \frac{F.a(t)^3}{6.E.I} \tag{1.11}$$

D'après le théorème de Castigliano [58], l'équation de la flèche est définie comme la dérivée partielle de l'énergie de déformation par rapport à la force, d'où :

$$\delta = \frac{\partial U}{\partial F} = \frac{F.a(t)^3}{3.E.I} \tag{1.12}$$

Or d'après la figure 1.3.9, on a $\Delta = 2.\delta$.

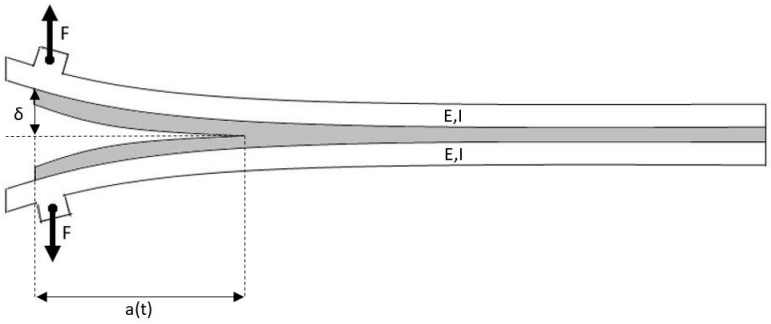


FIGURE *1.3.9* – ***Géométrie d'une éprouvette DCB type***

On déduit que :

$$C = \frac{\Delta}{F} = \frac{2.a(t)^3}{3.E.I} \tag{1.13}$$

Avec :

— E, le module de Young du substrat

— I, le moment quadratique du substrat

— a(t), la longueur de fissure à un instant t

— F, la force appliquée pour une longueur de fissure a(t)

— Δ l'ouverture entre les deux substrats

Ensuite, en utilisant la formule 1.14 d'Irwin et Kies, le taux de restitution d'énergie à un instant t pour un essai DCB est déduite en injectant l'équation 1.13 dans l'équation 1.14

$$G = \frac{F^2}{2.w}\frac{dC}{da} \tag{1.14}$$

$$G = \frac{F^2.a^2}{w.E.I} = \frac{9.E.I}{4.w.a^4}.\Delta^2 \tag{1.15}$$

Méthode du déplacement

G peut également être calculé en fonction de F et δ en remplaçant F avec l'équation 1.13 dans l'équation 1.14, d'où :

$$G = \frac{3.F.\Delta}{2.w.a(t)} \tag{1.16}$$

3.1.2.2 Synthèse des essais

Le choix d'un test pour caractériser une interface adhésive est souvent contraint par la nature même du système étudié. Les tests sont également proposés pour évaluer les performances d'un assemblage (essai technologique, structure...) autant que les propriétés intrinsèques de l'interface. Ces performances sont évaluées pour différents modes de sollicitation et au moyen de deux grandeurs mécaniques distinctes (contrainte à rupture ou énergie de rupture). Les tableaux 1.3.3 et 1.3.4 présentent les différents essais d'adhésion avec leur mode de rupture, leurs avantages et leurs inconvénients.

Type d'essai	Norme	Mode de rupture	Avantages	Inconvénients
Pelage	ISO 8 510-1 ISO 8 510-2 ISO 11 339	Mode I et II	Mise en oeuvre simple Concentration des contraintes à l'interface Contrôle de la vitesse de propagation	Limité à des épaisseurs d'adhésif fines Utilisation d'une bande pelable
Recouvrement (SLJ)	ISO 4 587	Mode II	Facile à réaliser Utilisation industrielle Littérature abondante	Mécanique complexe Possible déformation plastique des substrats
Flexion 3 points	ISO 14 679	-	Facile à réaliser Caractérisation de l'interface	Ne caractérise pas l'assemblage structural
Butt joint	ISO 6 922 ASTM D 4 541	Traction	Facile à réaliser Utilisation industrielle	Peu reproductible Défaut d'alignement
Torsion / SST	ISO 11 003	Cisaillement	Essai en torsion	Peu reproductible Défaut d'alignement Machine de torsion
Déchausement	-	Cissaillement	Simple à mettre en oeuvre Cisaillement pur	Ne caractérise pas l'assemblage structural
ARCAN	-	Traction Cisaillement Mixte	Possibilité de mode mixte	Banc d'essai important Défaut d'alignement

TABLE 1.3.3 – Récapitulatifs des essais de caractérisation en résistance [59]

Type d'essai	Norme	Mode de rupture	Avantages	Inconvénients
DCB / TDCB	ISO 25 217	Mode I	Fabrication simple des éprouvettes Suivi de propagation de rupture	Déflexion des poutres à prendre en compte
ADCB	-	Mode I et II	Fabrication simple des éprouvettes Suivi de propagation de rupture	Possible déformation plastique de la poutre mince
Clivage en coin	ISO 15 107	Mode I	Fabrication simple des éprouvettes Reproductibilité	Limité aux adhésifs rigides
ENF 3 et 4 points	-	Mode II	Fabrication simple des éprouvettes	Déflexion importante de la poutre à prendre en compte Difficulté de mesure de la propagation de rupture
ESL / MMELS	-	Mode I et II	Fabrication simple des éprouvettes Mode mixte	Essai complexe à réaliser Déflexion importante de la poutre
MMB	-	Mode I et II	Fabrication simple des éprouvettes	Montage complexe Difficulté de mesure de la propagation de la rupture

TABLE 1.3.4 – Récapitulatif des essais de mesure de ténacité [59]

Malgré la multitude de tests disponibles, le développement de protocoles d'essai et d'analyse reste un domaine très actif dans le domaine du collage structural du fait de

la nature particulière de l'objet "interface adhésive", du grand nombre d'applications et conditions d'usage qui nécessitent une capacité à prédire la réponse des assemblages dans une gamme de sollicitation et d'environnement très large. De ce fait, proposer des configurations de test alternatives pour répondre à des problématiques ciblées reste pertinent. Ce type de développement est mené dans le cadre de cette thèse pour répondre aux besoins identifiés dans le domaine de l'étude des problèmes de vieillissement. Parmi les lacunes identifiées aux méthodes existantes, trois principales ont été identifiées :

— La durée des vieillissements liée aux dimensions des échantillons et à la lenteur des phénomènes diffusifs

— L'hétérogénéité des interfaces étudiées en vieillissement lié également à la nature des phénomènes diffusifs

— L'impossibilité d'accéder à l'adhésif en cours de vieillissement pour des caractérisations physico-chimiques complémentaires

De ce fait, il a été choisi d'adopter les tests de caractérisation sur revêtement adapté au collage structural, la colle étant appliquée sur les substrats sous forme de revêtement et non emprisonnée entre deux substrats.

3.2 Caractérisation mécanique de révêtement, peinture et vernis

Pour caractériser les revêtements, vernis ou peinture, différents essais sont possibles. Afin de déduire leurs propriétés mécaniques, des tests de dureté, d'indentation, de résistance à la rayure et à l'usure sont réalisés.

Suivant le type de matériau à caractériser, l'essai de dureté choisi sera différent. Dans le domaine des revêtements organiques (vernis et peintures), on réalise les mesures de duretés de type Martens [60] (ISO 14577-1) que l'on obtient en divisant la force appliquée par l'aire de la surface de pénétration, et Buchholz [61] (ISO 2815) lors de laquelle une empreinte est laissée par une roue biseautée sous une charge de 500g. L'essai de dureté crayon ou Wolff-Wilborn (ISO 15184) est utilisé pour des surfaces fragiles (peinture, revêtement). Une trace laissée par un crayon situé dans la gamme 6B à 7H sous une charge de 7,5 N et avec un angle de 45^o est mesurée. Ces essais permettent de connaître différentes caractéristiques plastiques et élastiques du matériau testé.

Les tests de rayures automatisés se sont démocratisés dans les années 1980 [62–69]. Les essais sont réalisés sous force contrôlée en utilisant généralement une pointe en diamant, la force étant ainsi constante ou croissante. La figure 1.3.10 présente le principe de l'essai de rayure et un exemple de matériel utilisé pour ce type de test.

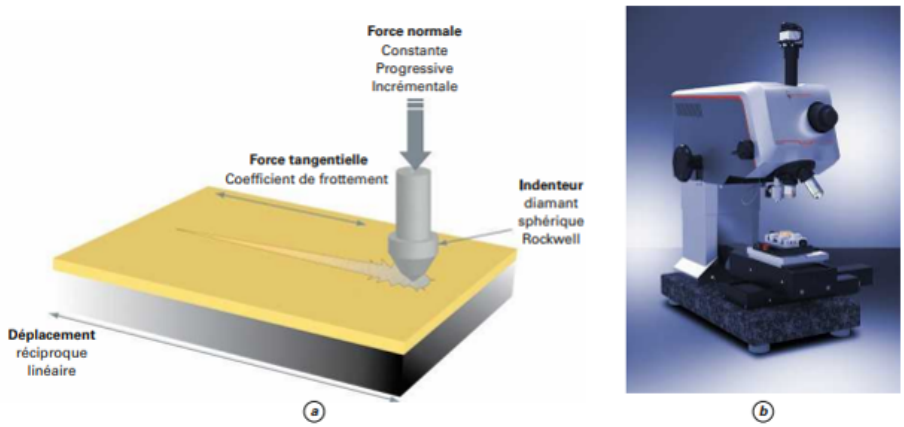


FIGURE *1.3.10* – ***Principe de l'essai de rayure*** *[70]*

Les endommagements créés en surface ne sont pas toujours liés à une décohésion du revêtement à l'interface. De ce fait, seuls certains endommagements peuvent être exploités pour analyser l'adhérence. L'essai de rayure est considéré dans un grand nombre de cas comme étant une méthode polyvalente d'évaluation de l'intégrité mécanique d'une surface.

Pour des revêtements mous (vernis, peinture) ayant une visco-élasticité importante, cet essai s'avère utile pour comparer différents systèmes. Il permet de comparer une série de panneaux revêtus tel qu'il est montré sur la figure 1.3.11.

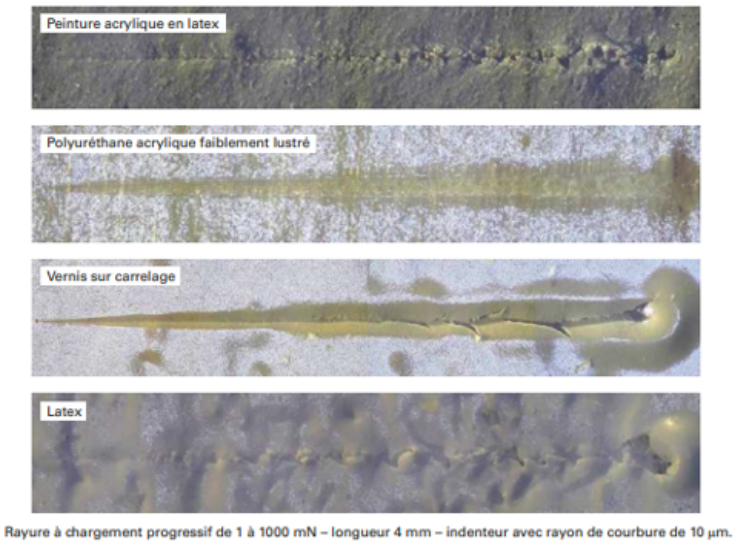


FIGURE *1.3.11* – ***Principe de l'essai de rayure*** *[70]*

4 Vieillissement - durabilité des revêtements polymères et joints collés

Au cours de leur utilisation les joints collés vieilliront tout en étant sollicités mécaniquement. En effet, l'adhésif est soumis à des changements de températures importants, mais peut également être sujet à l'absorption d'humidité. La durabilité du joint de colle en est donc affectée. L'étude proposée dans le chapitre 4 portera essentiellement sur le vieillissement d'adhésif en milieu humide.

Le vieillissement humide des polymères est dû au phénomène d'absorption d'eau, ainsi qu'à la diffusion de ces molécules au sein du réseau polymérique. Pour Crank [71]], la diffusion est définie comme un processus qui transporte de la matière au sein d'un polymère, transport qui est favorisé par des mouvements intramoléculaires aléatoires. Au cours des dernières années, les phénomènes de vieillissement humide ont été étudiés par de nombreux chercheurs [72–75]. Ces phénomènes sont également associés au volume libre [76].

Le volume libre (voir figure 1.4.1) correspond à l'espace entre les molécules dans un solide ou un liquide. Ce volume peut être attribué aux irrégularités des arrangements moléculaires ainsi qu'à l'agitation thermique qui engendrera une mobilité des cavités entre les molécules. C'est au cœur de ces vides que l'eau circulera [77, 78]. Ce volume libre dépendra également de la distribution moléculaire induite par le taux de réticulation du polymère [79].

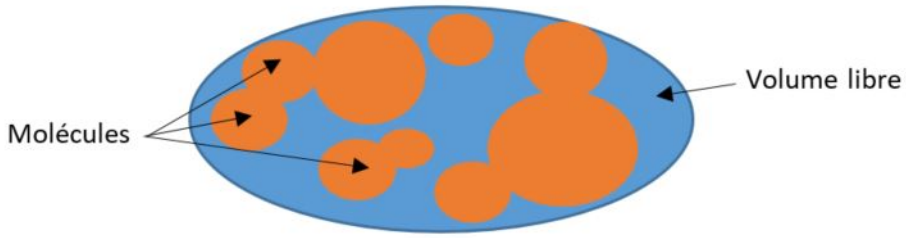


FIGURE *1.4.1* – ***Schéma d'un volume d'eau libre***

4.1 Dégradation des polymères, plastification, gonflement et hydrolyse

4.1.1 Plastification

La diffusion d'eau dans le polymère entraîne une modification physique, notamment sur le plan de la mobilité moléculaire. Ce phénomène est qualifié de plastification [80]. Lorsque l'on observe une plastification du polymère, il est également observé une chute des caractéristiques thermiques et mécaniques telles que la température de transition vitreuse T_g, le module E, la contrainte à la rupture en traction, ou la ténacité [81].

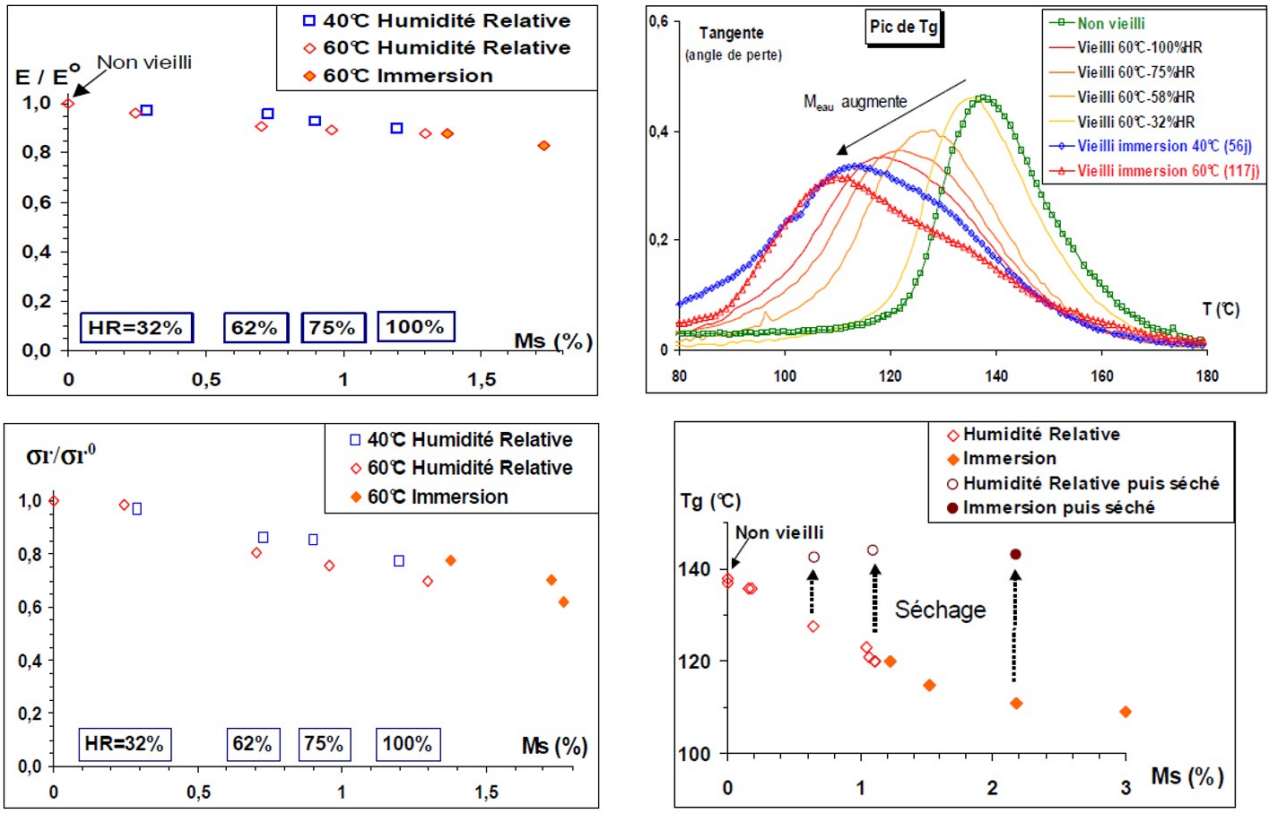


FIGURE *1.4.2* – ***Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la masse absorbée [82]***

Comme on peut observer sur la figure 1.4.2, les travaux de Mercier [82] démontrent un abattement des caractéristiques mécaniques de la résine époxy utilisée. Cependant, on s'aperçoit également que lors de sa campagne d'essais, le caractère réversible du phénomène de plastification a été montré après séchage des éprouvettes vieillies.

4.1.2 Gonflement

L'absorption d'eau dans le réseau polymère conduit à un gonflement du matériaux [83]. Du point de vue macroscopique, ce phénomène peut être décrit par une loi reliant la déformation hygroscopique ϵ^h et la concentration locale en eau **c**

$$\epsilon^h = \beta(c).c \tag{1.17}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} {\beta_x}^h & 0 & 0 \\ 0 & {\beta_y}^h & 0 \\ 0 & 0 & {\beta_z}^h \end{pmatrix} \tag{1.18}$$

β le tenseur des coefficients de gonflement hygroscopique (${\beta_x}^h, {\beta_y}^h, {\beta_z}^h$) étant les coefficients dans les différentes direction (x,y,z). Dans le cas d'un matériau homogène, le gonflement est homogène et de ce fait il y a un seul coefficient β.

Le gonflement entraînant une déformation du polymère, des contraintes internes apparaissent au sein de celui-ci. Il a été montré par Jacquemin [84], qu'au début de la diffusion, un gradient de concentrations de contraintes est présent aux abords de la surface. Après avoir atteint une contrainte maximale, au fil de l'absorption, la contrainte interne diminue au fur et mesure que la distribution s'approche de son niveau d'équilibre. Ces contraintes peuvent être calculées à l'aide de la loi de Hooke :

$$\sigma = L : (\epsilon - \beta \Delta c) \tag{1.19}$$

L étant le tenseur d'élasticité et ϵ le tenseur des déformations (mécaniques + hygroscopiques) et Δc la variation de la concentration en eau.

4.1.3 Hydrolyse

L'hydrolyse est un phénomène chimique activé thermiquement. Durant ce processus, des molécules d'eau vont réagir avec le réseau polymère :

$$X - Y + H_2O \rightarrow X - OH - HY$$

Il peut y avoir l'apparition de rupture de chaîne du polymère, phénomène irréversible qui peut également entraîner la perte de fragments de chaînes. On peut donc observer une perte de la masse du matériau au cours de son absorption. L'hydrolyse est particulièrement importante pour deux types de matrices polymères : celles contenant des groupes ester et amides. Pour ces deux types de matrices, il y a forcément une rupture des chaînes. Cette réaction chimique peut ainsi se produire en présence de groupements des espaces résiduels [85]. Dans ce cas de figure, les expériences ne rendent pas compte de perte de masse.

4.2 Dégradation des interfaces/interphases : oxydation, corrosion

La présence de molécules d'eau à l'interface va provoquer la rupture des liaisons existantes [86, 87] entre le substrat et l'adhésif (hydrogène, Van der Waals) ou l'hydrolyse, comme expliqué précédemment pour les liaisons covalentes [3, 88]. La vitesse de dégradation de l'interface serait du même ordre de grandeur que la vitesse de pénétration de l'eau au sein du polymère. De ce fait, comme l'explique Kaelble et Kinloch [89, 90], la propagation de rupture interfaciale serait due à la vitesse de diffusion des molécules d'eau dans le polymère.

Il y a rupture interfaciale si une concentration d'eau critique C_c est atteinte entre une partie du substrat qui est en contact avec un volume de colle (comme on peut le voir sur la figure 1.4.3), concentration maximale que le polymère peut absorber [88, 90]. En cas de sollicitation, c'est à partir de cette concentration critique qu'une rupture interfaciale aura lieu.

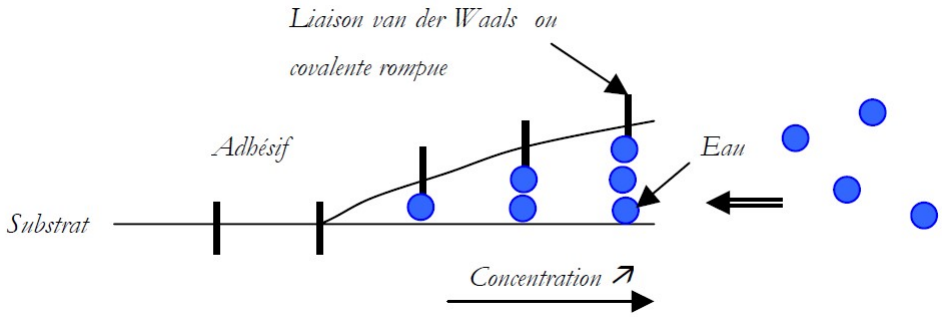


FIGURE *1.4.3* – ***Schématisation de l'endommagement interfaciale [74]***

La vitesse de propagation d'une rupture interfaciale va dépendre de la concentration en eau dans l'assemblage et non du temps. Cependant, la dégradation, que ce soit du polymère ou de l'interface, est dépendante de la température de vieillissement et du taux d'humidité relative. En effet, plus la température et le taux d'humidité relative seront élevés, plus le temps pour arriver au niveau de concentration critique C_c sera diminué. On peut donc en conclure que, selon ces paramètres, la vitesse de dégradation de l'interface sera plus ou moins rapide, comme expliqué dans les travaux de Andrews, Joshi et Pethrick [91–93].

D'autre mécanismes d'endommagement peuvent également être envisagés comme la diffusion d'eau dans les défauts de l'interface, les cavités ou porosités [86, 88, 90, 94, 95]. Les différents défauts évoqués peuvent être dus à plusieurs facteurs tels que [96] :

— Une réticulation terminée avant le remplissage des porosités de surface

— Une contamination en surface du substrat

Ce type de défauts entraîne par la suite une diffusion plus rapide de l'eau au travers du polymère, le vieillissement est accéléré en comparaison du comportement observé sur des éprouvettes de colle massique pour lesquelles le temps de diffusion est calculé. La cinétique de l'abattement des propriétés mécaniques est également influencée par la présence ou non de ces défauts. Avec des défauts, les abattements seront plus rapides également [95].

Par ailleurs, la présence de sel ou d'ions peut également accélérer la dégradation de l'interface. En présence d'une solution électrolytique (contenant des ions), il y aura l'apparition de corrosion à la surface du substrat métallique [97].

4.3 Phénomènes de diffusion et EIS

4.3.1 Diffusion d'humidité dans un revêtement

Un bon revêtement est un revêtement protégeant de la corrosion la pièce sur laquelle il est appliqué et, par conséquent, il doit présenter une bonne adhésion. L'utilisation des époxy est généralement privilégiée, car ils permettent une bonne protection. Cependant, des études montrent qu'un vieillissement avec la présence d'eau provoque une perte

d'adhésion avec le substrat utilisé. Cette perte d'adhésion est d'autant plus importante lorsque le vieillissement a lieu à de fortes températures [98, 99].

La tenue des époxy sur les métaux est sensible à la présence d'eau. Du fait de la présence de molécules d'eau qui arrivent à l'interface, la capacité d'adhésion du polymère se réduit [100–102]. La diffusion d'espèces dans les époxy a beaucoup été étudiée au cours des dernières années [99,103–106]. Plusieurs paramètres influencent les coefficients de diffusion tels que : la température, la composition de l'époxy et de son agent de réticulation, la présence de charges, etc.). L'augmentation de la température est certainement le paramètre qui influence le plus la vitesse de diffusion de l'eau au sein de l'époxy [103, 104].

D'une étude à l'autre, le coefficient de diffusion peut être différent suivant le type de modèle de diffusion utilisé et expliquer un comportement observé différent. Le modèle le plus utilisé est le modèle Fickien [107–114]. D'autres modèles à partir de celui-ci ont été utilisés pour observer en particulier le comportement des époxy [99].

Après le traitement des substrats, il peut y avoir des liaisons covalentes entre le revêtement et le substrat métallique. Ces liaisons peuvent être assez fortes pour résister correctement à la présence d'eau. En cas de non-traitement, très peu de liaisons covalentes sont observées entre le revêtement et le substrat [100,115]. Le revêtement viendra remplir les aspérités liées à la rugosité du substrat. En-dehors d'une plastification de l'époxy qui modifiera ces propriétés mécaniques, ce type d'adhésion n'est pas sensible à l'eau [116]. Les autres types d'interactions sont plus sensibles à la présence d'eau. Les molécules d'eau vont prendre la place des liaisons interfaciales responsables de l'adhésion du revêtement au substrat [100–102]. Si l'eau présente dans le revêtement est par la suite retirée par séchage, une partie des liaisons interfaciales pourront être restaurées. La présence de l'eau ayant modifiée l'agencement moléculaire, la distance entre les différents groupes ne permet plus d'interactions entre eux [101, 102, 117, 118].

4.3.2 Modèles de diffusion

Le modèle de Fick (1855) est le modèle le plus courant pour la diffusion d'une espèce diffusante dans un solide. La première loi de Fick implique que le gradient de concentration **C** $[mol.m^{-3}]$ soit proportionnel au flux $\vec{\phi}$ $[mol.m^{-1}]$ qui est induit. La vitesse de diffusion, elle, est caractérisée par le coefficient de diffusion D $[m^2.s^{-1}]$. Par conséquent la première loi de Fick est la suivante :

$$\vec{\phi} = -Dgr\vec{a}dC \tag{1.20}$$

Dans la seconde loi de Fick, le temps intervient. La loi de conservation de la masse implique donc que l'on a l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(\vec{\phi}) \tag{1.21}$$

La combinaison des équations 1.20 et 1.21, génère la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(-Dgr\vec{a}dC) \tag{1.22}$$

Pour une diffusion unidirectionnelle (suivant $\vec{x}$ dans notre problème), et un coefficient de diffusion D indépendant de la concentration, on obtient donc :

$$\vec{\phi} = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.23}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.24}$$

Dans le modèle de Fick, la diffusion est caractérisée par trois paramètres :

— Le coefficient de diffusion D, indépendant du temps ,de l'espace et de C

— La concentration en espèce (ici les molécules d'eau)

— Un seuil d'absorption généralement exprimée en pourcentage

En fonction de la géométrie du milieu et des conditions aux limites la formulation du problème de diffusion sera différente. Crank [71] a présenté différentes solutions mathématiques pour des géométries et des conditions aux limites variées. Dans notre cas, la géométrie des échantillons est telle que le problème est celui de la diffusion d'espèce dans une plaque mince.

D'après Crank [71], si l'on considère une plaque mince d'épaisseur 2e (voir figure 1.4.4 et qu'initialement, on a une concentration C_0 à l'interface entre l'échantillon et le solvant (eau dans notre cas) et que l'on a une concentration C_1 dans l'échantillon, la solution est de la forme suivante :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{-1^n}{2n+1}.exp(-D.\frac{(2n+1)^2}{e^2}.\pi^2.t).cos(\frac{(2n+1).\pi}{e}) \tag{1.25}$$

Avec :

— D : Coefficient de diffusion

— t : Temps de vieillissement

— e : Demie épaisseur de la plaque

Conditions aux limites :

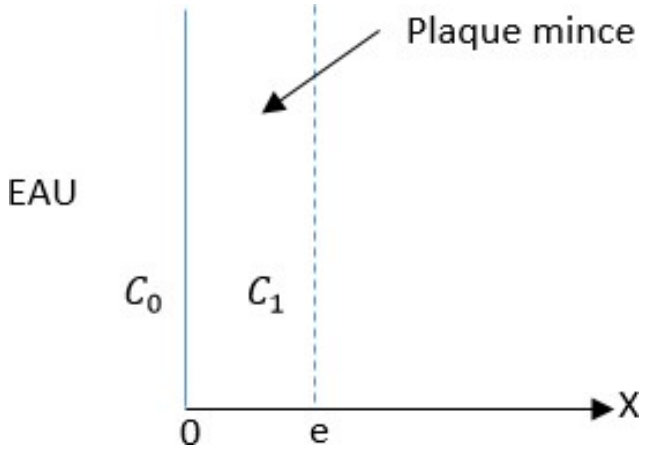


FIGURE *1.4.4* – ***Conditions initiales pour une plaque mince***

Lorsque que l'on fait des analyses gravimétriques, on mesure la masse des échantillons de colle massique testés à différents temps d'immersion. On tracera donc une courbe avec la masse comme une des données. La masse à un instant t est obtenue par l'intégration de la concentration C sur une aire A soumise au flux [82]. D'où :

$$M_t = \int_0^h A.C(x,t)dx \tag{1.26}$$

Avec M_s la masse d'eau absorbée à saturation, l'équation 1.25 s'écrit :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{-1^n}{(2n+1)^2}.exp(-D.\frac{(2n+1)^2}{e^2}.\pi^2.t) \tag{1.27}$$

C'est généralement cette équation que l'on utilise. En effet, elle est beaucoup plus utile dans le sens où l'on mesurera la masse à différents instants et donc M_t. Pour déterminer le coefficient de diffusion, des expressions simplifiées aux temps courts ou longs sont généralement utilisées.

Lorsque que l'on a $\frac{M_t}{M_s} < 0{,}5$ (soit temps courts), l'équation 1.27 devient :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h}\sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \tag{1.28}$$

Lorsque que l'on a $\frac{M_t}{M_s} > 0{,}5$ (soit temps longs), l'équation 1.27 devient :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2}.exp(\frac{D.\pi^2.t}{h^2}) \tag{1.29}$$

D'autres résolutions approchées telle que celle de Shen et Springer [119], qui utilisent une expression simplifiée de l'équation 1.27 permettent de tracer une courbe de diffusion de type Fick :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - exp(-7,3.(\frac{D.t}{h^2})^{\frac{3}{4}}) \tag{1.30}$$

4.3.3 *Electrochimical Impedance Spectroscopy - EIS*

4.3.3.1 Fondamenaux

Pour expliquer le principe d'une mesure d'impédance, on peut partir du concept d'une résistance électrique. La résistance d'un système est sa capacité à résister au flux du courant électrique. La loi d'Ohm définit la résistance comme le ratio entre la tension E et le courant I (voir équation 1.31).

$$R = \frac{E}{I} \tag{1.31}$$

Cette équation est utilisée dans la limite où l'on a un circuit à un élément (résistance idéale). Cela implique plusieurs propriétés simplifiées :

— Respecte la loi d'Ohm à chaque niveau de courant et de tension

— La valeur de la résistance est indépendante de la fréquence

— Le signal du courant et de la tension sont en phase l'un avec l'autre

Cependant, dans la réalité, il y a des circuits avec des comportements beaucoup plus complexes. Il n'est donc plus possible de suivre les simplifications décrites ci-dessus. Au lieu d'utiliser le concept de résistance, on utilise le concept de l'impédance qui représente un circuit plus général. Comme pour la résistance, l'impédance mesure la capacité d'un circuit à résister au flux du courant électrique.

L'impédance électrochimique est en principe mesurée en appliquant une tension alternative autour d'un point de polarisation de la cellule électrochimique et en mesurant le courant à travers la cellule. Si l'on considère une tension de type sinusoïdale aux bornes de la cellule, le signal du courant peut être analysé comme une somme de fonctions sinusoïdales (Séries de Fourier). Lorsque que l'on fait des mesures d'impédances électrochimiques, on utilise une perturbation en potentiel de faible amplitude afin d'obtenir une réponse pseudo-linéaire en courant de la cellule. Dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire) la réponse du courant à une perturbation sinusoïdale du potentiel est une sinusoïde (à la même fréquence) déphasée (voir figure 1.4.5).

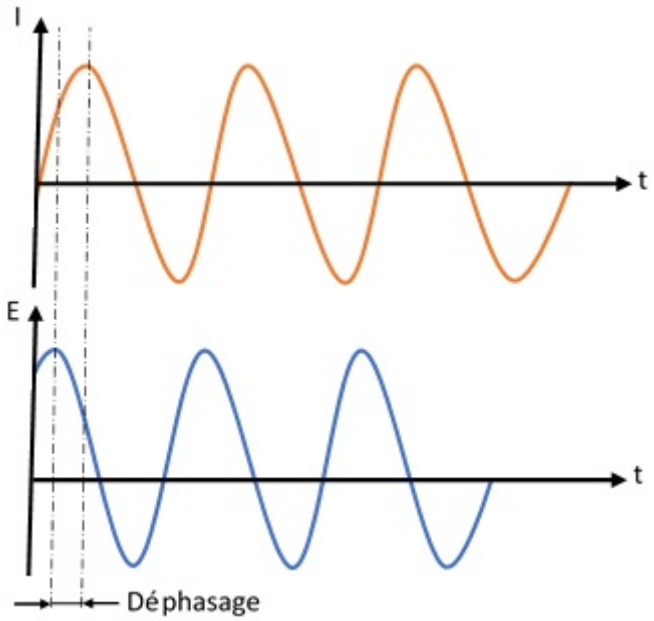


FIGURE *1.4.5* – ***Réponse sinusoïdale du courant pour un système linéaire***

L'expression du signal du potentiel en fonction du temps est de la forme suivante :

$$E_t = E_0.sin(\omega t) \tag{1.32}$$

Où E_t est le potentiel à l'instant t, E_0 l'amplitude du signal et ω la fréquence radiale s'exprimant ainsi :

$$\omega = 2\pi f \tag{1.33}$$

Dans un système linéaire, la réponse du signal I_t est déphasé par rapport à une phase ϕ et à une amplitude différente I_0.

$$I_t = I_0.sin(\omega t + \phi) \tag{1.34}$$

Une expression analogue à celle de la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance d'un système comme suit :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0.sin(\omega t)}{I_0.sin(\omega t + \phi)} = Z_0.\frac{sin(\omega t)}{sin(\omega t + \phi)} \tag{1.35}$$

L'impédance est par conséquent calculée en fonction d'une amplitude Z_0 et d'un déphasage ϕ.

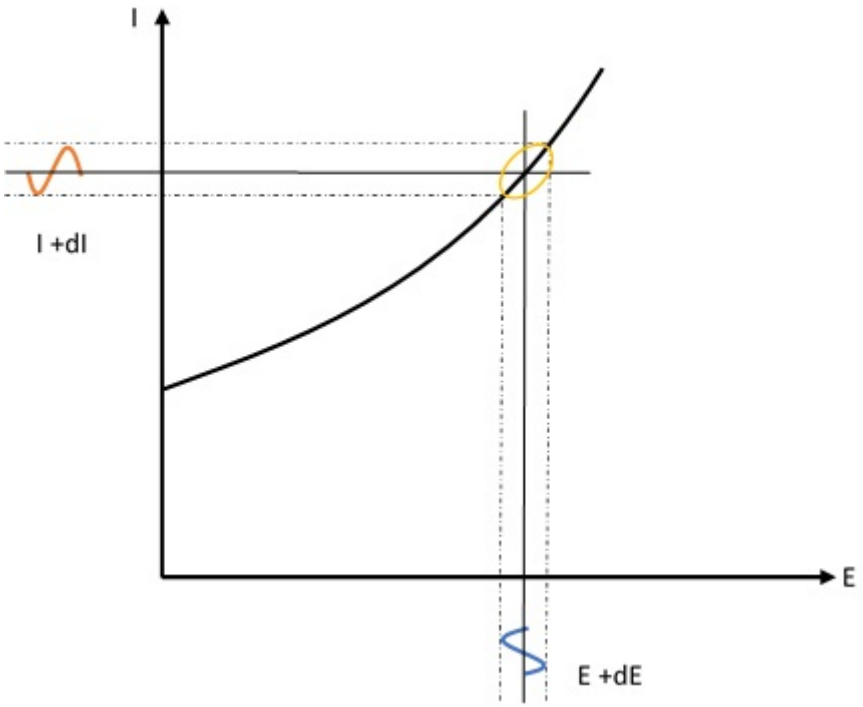


FIGURE *1.4.6* – ***Ellipse de Lissajous***

Si l'on trace I_t en fonction de E_t, on obtient une ellipse, appelée ellipse de Lissajous (voir figure 1.4.6).

Avec la relation d'Euler,

$$exp(j\phi) = cos(\phi) + jsin(\phi) \tag{1.36}$$

Il est possible d'exprimer l'impédance comme une fonction complexe avec le potentiel et le courant décrit de la façon suivante :

$$E_t = E_0.exp(j\omega t) \tag{1.37}$$

$$I_t = I_0.exp(jwt - \phi) \tag{1.38}$$

L'impédance est par la suite représentée comme un nombre complexe :

$$Z(w) = \frac{E}{I} = Z_0.exp(j\phi) = Z_0(cos(\phi) + jsin(\phi)) \tag{1.39}$$

$Z(\omega)$ est composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Si l'on trace l'opposée de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, on obtient le diagramme de Nyquist. Ce diagramme donne l'impédance pour toutes les fréquences avec les basses fréquences à droite et les hautes fréquences à gauche. On peut à partir du diagramme de Nyquist en déduire le module de l'impédance. L'angle entre le vecteur du module et l'axe des abscisses est appelé « angle de phase » noté $\phi = arg(Z)$.

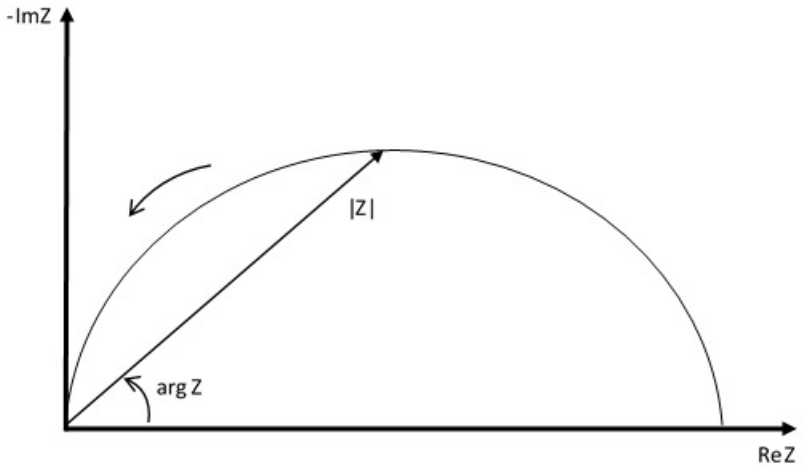


FIGURE *1.4.7* – ***Digramme de Nyquist***

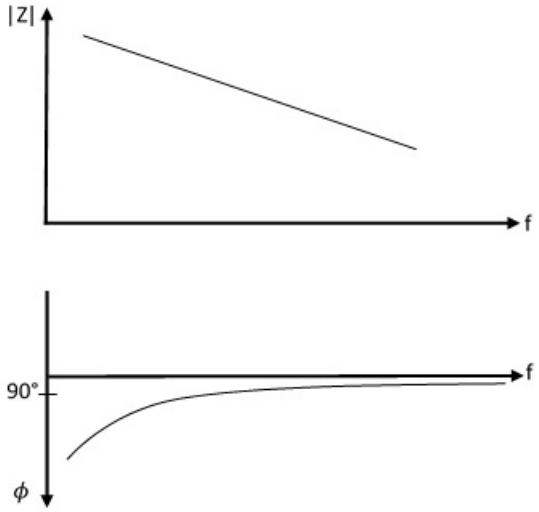


FIGURE *1.4.8* – ***Digramme de Bode***

Avec le diagramme de Bode, il est possible de connaître le module de l'impédance et l'angle de déphasage en fonction de la fréquence. C'est ce diagramme qui permettra de connaître la fréquence à laquelle on obtient une certaine valeur d'impédance.

4.3.3.2 Braser et Kingburry

Afin de lutter contre la corrosion des substrats métalliques, les revêtements sont beaucoup utilisés. Ils permettent d'évaluer le vieillissement qu'il soit artificiel ou naturel [120–123]. Pour cela, connaître le taux d'absorption d'eau au sein d'un revêtement permet de mesurer la durabilité de l'adhérence avec le substrat [124]. Pour estimer la quantité d'eau absorber par un polymère, l'EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est utilisée. Elle permet également d'étudier le comportement interfaciale entre le sub-

strat et le revêtement. Brasher et Kingsbury ont proposé en 1954 [125] une méthode pour calculer χ_V , le taux d'absorption, en se basant sur les travaux de Hartshorn [126] :

$$\chi_V = \frac{log(\frac{C(t)}{C(t=0)})}{log(\epsilon_e au)}.100 \tag{1.40}$$

Avec ϵ_{eau} la permittivité de l'eau à 30^oC valant 76,6, **C** la capacité du revêtement à l'instant t. La permittivité du revêtement est exprimée de façon suivante :

$$\epsilon_r = {\epsilon_p}^{fp}.{\epsilon_w}^{fw}.{\epsilon_a}^{fa}.{\epsilon_f}^{ff}. \tag{1.41}$$

ϵ_p,ϵ_w,ϵ_a,ϵ_f, correspondent respectivement aux permittivités du polymère, de l'eau, de l'air et « fillers ». f_i est la fraction de chaque composant i. Généralement, la permittivité d'un polymère est comprise entre 3 et 8, tandis que celle de l'eau se trouve à 76.6 à 30^oC. De ce fait, lorsque la proportion d'eau f_w augmente, il y a une augmentation de la permittivité du revêtement ϵ_r

4.3.3.3 Comparaison d'essais gravimétriques et EIS

La gravimétrie est considérée comme la référence pour les mesures d'absorption d'eau pour des revêtements polymères. Afin de calculer cette prise en eau, des films libres sont fabriqués à l'aide de moules non-adhérents [113, 127–132]. Des recherches ont été menées dans le but de découvrir ce qui pouvait être à l'origine des différences que l'on peut observer entre les résultats obtenus par gravimétrie et ceux obtenus par EIS [107, 130, 132–134]. A partir de ces différents résultats, des nouveaux modèles de prédiction non-fickien ont pu être mis en place afin de comprendre les mécanismes d'absorption, les gradients de concentration dans l'épaisseur des revêtements, comme on peut le voir sur la figure ci-dessous.

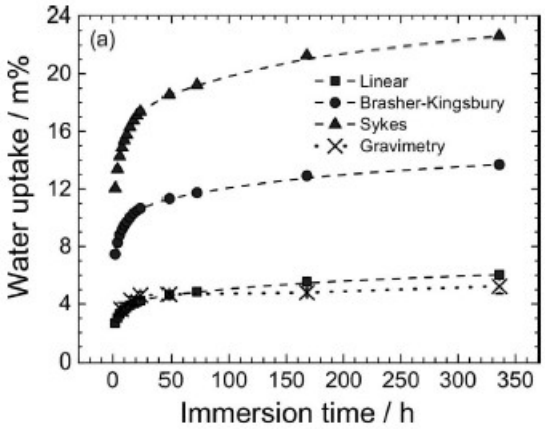


FIGURE *1.4.9* – ***Comparaison de la prise d'eau obtenue par gravimétrie ou par analyse d'impédance selon différentes formules [135]***

5 Objectif et démarche du travail de thèse

L'état de l'art présenté précédemment montre en particulier que les méthodes de caractérisation des joints collés sont multiples. Elles visent à estimer la tenue du joint sous sollicitation mécanique soit du point de vue de la résistance (contrainte) soit d'un point de vue énergétique. D'une part, l'essai DCB est largement utilisé pour caractériser le taux de restitution d'énergie critique. D'autre part, l'essai bout à bout permet de réaliser des mesures avec un montage peu encombrant et peu onéreux. Il peut être particulièrement intéressant dans un contexte industriel. Néanmoins, il a été rapporté précédemment que ces essais présentent des lacunes pour l'étude de l'influence du vieillissement (forte hétérogénéité spatiale, durée d'essai longue).

L'essai de clivage en coin est le « seul » essai où l'adhésif est sollicité en situation de couplage mécanique/vieillissement. De ce fait, il est intéressant d'essayer de trouver un essai permettant d'accélérer le vieillissement par la prise en eau. Il est donc proposé d'utiliser l'essai de blister (présenté dans le chapitre 3). Du fait de sa géométrie, cet essai permet d'avoir un accès unilatéral à l'adhésif. Pour cela, l'utilisation de l'EIS permettra de suivre le vieillissement dans le but de coupler EIS/essai mécanique et de comparer ces résultats aux essais de gravimétrie. Les essais de gravimétrie serviront de références pour les différents de temps de vieillissement ciblés.

Dans un premier temps, les adhésifs utilisés ont été caractérisés à l'aide d'essais élémentaires (traction, gravimétrie, volumétrie, DMA, perte au feu, micrographies). Les différents éléments déduits de ces essais ont permis d'avoir une base de données pour analyser les différents tests réalisés par la suite. La gravimétrie réalisée sur de la colle massique a permis de mettre en place la matrice d'essais des différents essais de vieillissement (traction, blister). Les adhésifs étant sensibles à la température d'utilisation, les essais DMA permettent de connaître l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Quant aux essais de perte au feu et micrographies, ils nous ont permis de connaître la composition des adhésifs en pigments et charges, données importantes lors des essais EIS. Les résultats de ces caractérisations élémentaires sont discutés dans le chapitre 2. Par ailleurs, les résultats DCB avec lesquels un taux de restitution d'énergie de référence est obtenu, feront également l'objet de discussions dans ce second chapitre.

Pour terminer, le chapitre 4, discutera des essais de vieillissements réalisés sur les éprouvettes de blister ainsi que de l'évolution des propriétés mécaniques du revêtement en comparaison à l'évolution du taux de restitution d'énergie. L'utilisation d'adhésifs plus rigides est également discutée à l'aide de simulations numériques. En effet, les essais présentés jusqu'alors porteront sur la SW EC-2216 qui est un adhésif souple.

Chapitre

2 Matériaux et méthodes

Sommaire

1 Présentation des traitements de surface utilisés **47**
2 Fabrication des éprouvettes DCB et de blister **49**
2.1 Géométrie des substrats 49
2.2 Application de l'adhésif 50
3 Matrice d'essais **51**
4 Caractérisation des adhésifs **52**
4.1 Micrographies des adhésifs 52
4.2 Essais de perte au feu 54
4.3 Analyses DMA 55
4.4 Gravimétrie et volumétrie sur SW EC-2216© 57
5 Essais de traction **59**
6 Essais pull off **63**
7 Essais DCB sur SW EC-2216© et EA9394© **65**
7.1 Instrumentation 65
7.2 Analyse mécanique 66
7.3 Faciès de ruptures 70
8 Conclusion **71**

Résumé

Ce chapitre discute de l'instrumentation des essais de références, ainsi que de la caractérisation élémentaire des adhésifs utilisés. Les protocoles de fabrication des éprouvettes et de mise en œuvre des adhésifs sont également présentés. On y retrouve des essais DCB, des essais sur assemblage et des essais de traction sur de la colle massique et des suivis gravimétriques permettant la caractérisation de la prise en eau. Le but des différents essais présentés ici est de disposer des données/propriétés issues d'essais de référence qui serviront aux analyses ultérieures et pourront être comparés aux données issues du test de blister confiné étudié dans le cadre de ce travail (chapitre 3). Les essais sur colle massique permettent de connaître les caractéristiques mécaniques de base : contrainte à rupture, allongement, module, coefficient de diffusion, taux d'absorption à saturation. Ces paramètres seront également utilisés par la suite, comme données d'entrée de simulations numériques permettant d'analyser les résultats de tests de blister, ou encore déterminer les conditions d'essais et les géométries d'éprouvettes optimales par la suite dans des simulations numériques (voir chapitre 4) ou utilisés pour la mise en place des essais de blister et leur campagne de vieillissement.

1 Présentation des traitements de surface utilisés

L'objectif principal de ce travail est de qualifier un test de blister confiné pour caractériser l'adhérence de colles structurales se présentant sous la forme d'un revêtement et non plus comme couche emprisonnée entre deux substrats. De ce fait il est important de définir au préalable non seulement des adhésifs dont les comportements sont représentatifs de ceux utilisés pour la réalisation d'assemblages structuraux, mais également d'identifier des préparations de surfaces permettant d'obtenir différents niveaux d'adhésion. En particulier, une préparation de surface conduisant à une rupture cohésive a été recherchée, ce type de rupture étant une condition nécessaire pour qualifier un protocole de collage. Dans un premier temps, un traitement chimique de surface a été mis en œuvre. Les substrats sont tout d'abord sablés afin de supprimer la couche d'oxyde native de faible cohésion et augmenter la rugosité. La surface est ensuite soigneusement nettoyée et dégraissée par passage dans un bain ultrason puis nettoyage à l'acétone. Un promoteur d'adhérence à base de silane de type sol gel (ref. SOCOGEL A0104©, SOCOMORE, S.A.) est ensuite appliqué en surface.

FIGURE *2.1.1* – ***Éprouvettes de blister traitées avec primaire d'adhésion (gauche) et laser (droite)***

Le primaire est appliqué à l'aide d'un pinceau sous hotte, puis les pièces sont placées en étuves à 110^oC minimum durant 30 min. Lors de l'application du promoteur d'adhérence, une fine couche doit être déposée à l'aide d'un pinceau ou pulvérisée avec un pistolet à peinture. En effet, une couche trop épaisse pourrait boucher complètement les aspérités créées avec le sablage, or elles améliorent l'accroche de l'adhésif. Une fois sèches, les éprouvettes peuvent être stockées pendant 12 mois sans être collées. Un simple dégraissage est nécessaire avant collage.

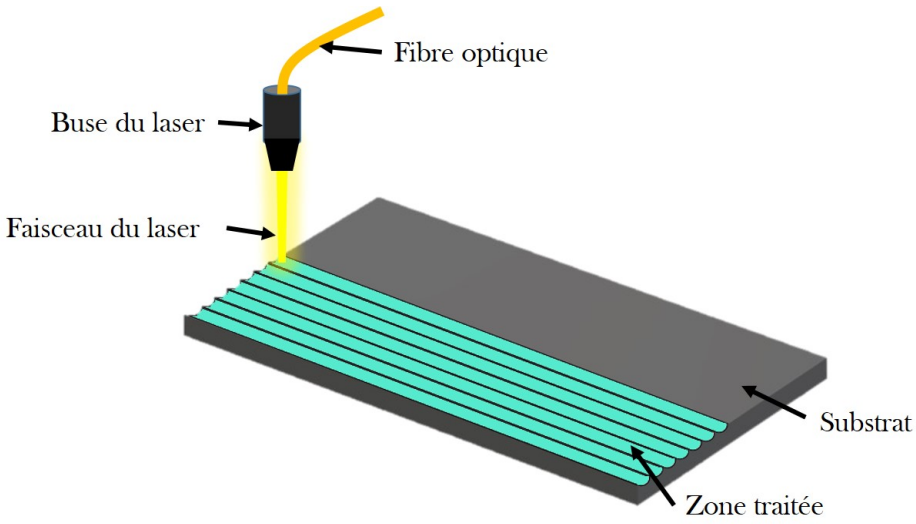


FIGURE *2.1.2* – ***Traitement de surface laser***

Dans un second temps, un traitement de surface laser a été utilisé comme alternative au procédé chimique de préparation de surface. Ce procédé permet en outre une automatisation facilitée garantissant a priori une meilleure reproductibilité. Lors de ce traitement de surface, un laser est focalisé et balayé à la surface du substrat via une tête optique. Le traitement appliqué peut être modulé en fonction de différents paramètres (intensité du faisceau, nature de la source, focalisation, vitesse sens et pas de balayage) permettant un simple nettoyage de surface par ablation jusqu'à la formation d'une couche épaisse d'oxydes thermiques par fusion et resolidification du métal. Ce procédé est également applicable à d'autres matériaux (plastiques, composite) par adaptation de la source. Après dégraissage, les éprouvettes sont traitées avec un laser par balayage comme le montre les figures 2.1.2 et 2.1.3. Pour les éprouvettes DCB, un balayage a été réalisé dans le sens perpendiculaire à la propagation de la fissure. Pour les éprouvettes circulaires de blister, le même balayage est utilisé comme on peut le voir sur la figure 2.1.1. Du fait, de la confidentialité, les paramètres du traitement ne peuvent pas être divulgués.

FIGURE *2.1.3* – ***Micrographie de la surface d'une éprouvette traitée par laser (a) - Zoom de la micrographie (b)***

2 Fabrication des éprouvettes DCB et de blister

2.1 Géométrie des substrats

Pour la confection des éprouvettes DCB et de blister, les substrats ont été prélevés dans des plaques d'aluminium 2017A. Les substrats des éprouvettes DCB ont pour épaisseur 5mm ; ont pour largeur 25mm et pour longueur 200mm. Pour délimiter une zone considérée comme préfissurée, une bande de téflon de 6cm est placée en début d'éprouvette afin de jouer le rôle d'amorce de fissure ainsi qu'illustré sur la figure 2.2.1. L'épaisseur de colle entre les substrats est de 0,5mm. Cette épaisseur est calibrée par la présence des bandes de téflon.

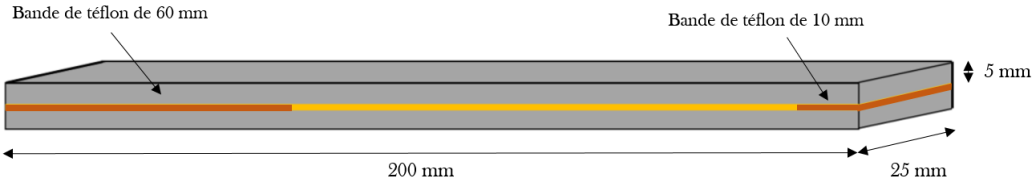


FIGURE *2.2.1* – ***Géométrie des éprouvettes DCB***

Les éprouvettes pour les essais de blister sont de forme circulaire comme le montre la figure 2.2.2. La surface sur laquelle est déposée l'adhésif est un disque de diamètre de 78 mm. Un épaulement est présent afin de maintenir correctement le substrat dans le montage. Pour permettre l'injection du fluide à travers le substrat rigide, un trou traversant est réalisé au centre du disque. Les deux extrémités du trou sont chanfreinées pour faciliter le passage du fluide d'une part et pour augmenter localement l'épaisseur du revêtement pour limiter les risques de rupture du revêtement au point d'injection et renforcer le revêtement point d'injection comme le montre la vue en coupe du substrat. Contrairement aux éprouvettes DCB, la décohésion initiale est produite en appliquant en surface une fine pellicule de graisse déposée au centre de l'éprouvette. Un insert de téflon n'est pas utilisé ici, car cela créerait une différence d'épaisseur de revêtement entre région centrale et extérieure de l'éprouvette et risquerait par conséquent, de le fragiliser.

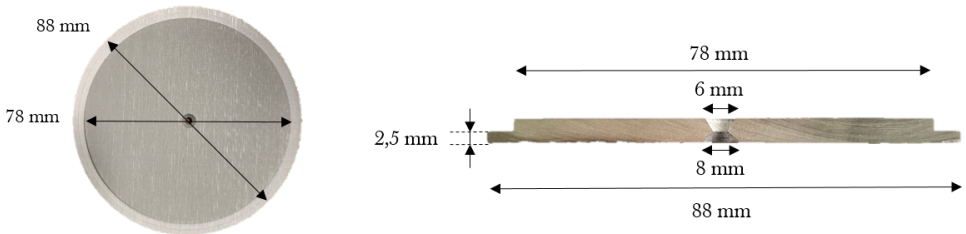


FIGURE *2.2.2* – ***Géométrie des éprouvettes de blister***

2.2 Application de l'adhésif

Les adhésifs utilisés ici sont des colles époxy bi-composants (Scotch-Weld^{T}M 2216 B/A de chez 3M et LOCTITE® EA9394 AERO, voir annexe 1 et 2), la base et le durcisseur, qui se présentant sous forme de pâte très visqueuse. Les composants sont mélangés manuellement à l'aide d'une spatule sur une plaque métallique jusqu'à obtention d'un mélange uniforme. Le fait de mélanger la base et le durcisseur manuellement entraîne la présence de bulles d'air dans le mélange final pour limiter la taille des porosités. Par conséquent, ce mélange est étalé sur une plaque, très finement au moyen d'une spatule, afin de pouvoir enlever le maximum de bulles d'air comme le montre la figure 2.2.3. Une fois les bulles d'air extraites, une première enduction des surfaces est réalisée sur les éprouvettes, DCB comme blister, avec une très fine couche d'adhésif (voir figure 2.2.4). Cette partie du collage est très importante, elle permet de s'assurer que la colle soit bien présente dans les aspérités de la surface du substrat.

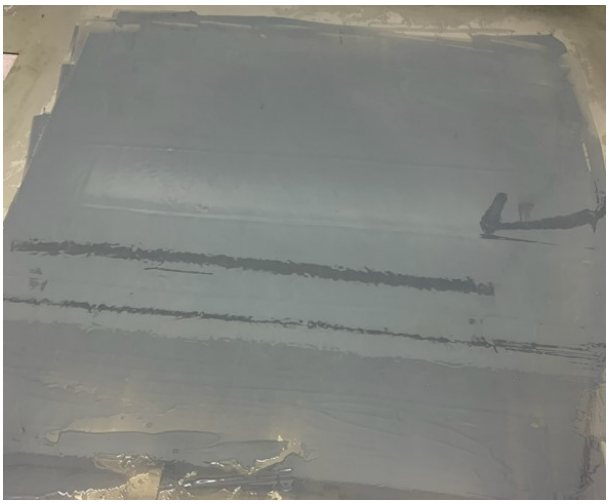


FIGURE *2.2.3* – ***Application de l'adhésif sur une plaque pour l'extraction des bulles d'air***

FIGURE *2.2.4* – ***Mouillage de la surface à coller***

Une quantité plus importante de colle est ensuite déposée au centre des éprouvettes pour former la couche ou le revêtement final. Comme pour les éprouvettes DCB l'épaisseur de colle pour les éprouvettes de blister est calibrée au moyen de tissu téfloné placé sur la circonférence de la surface encollée et de cale d'épaisseur (figure 2.2.5).

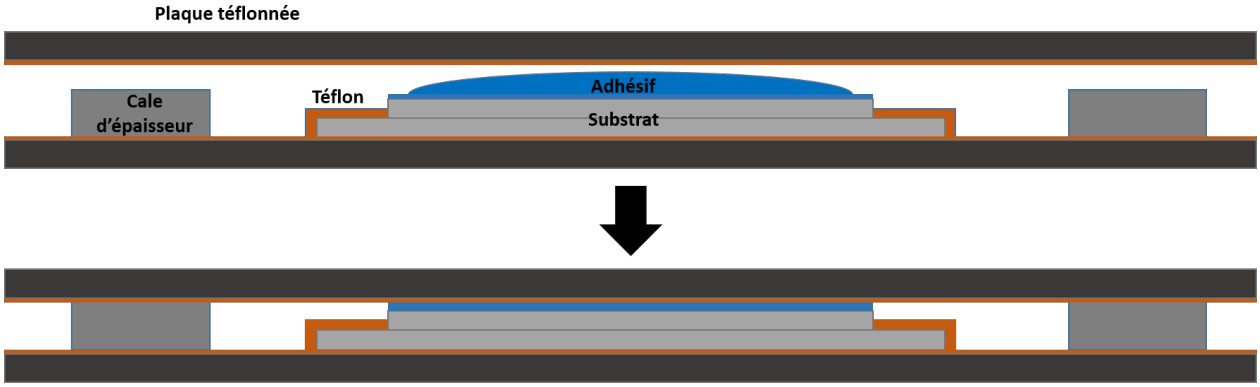


FIGURE *2.2.5* – ***Schéma de l'outillage pour la fabrication des éprouvettes de blister***

Un poids de 5 kg est ensuite posé sur la plaque téflonnée située au-dessus des éprouvettes de blister, ainsi que sur les éprouvettes DCB. Ce poids permet de maintenir une pression lors de la polymérisation. Pour les deux adhésifs utilisés, un cycle court de réticulation suivi d'un cycle de chauffage est utilisé. Ainsi, le montage du collage est laissé en place 24h à température ambiante avant de placer les éprouvettes en étuve. Pour l'adhésif SW EC-2216©, le temps d'étuvage est de 2h à 66^oC. Tandis que l'adhésif EA9394©, polymérise durant 1h à 66^oC. La cuisson de l'adhésif doit permettre un taux de conversion plus important, limitant les phénomènes de post-cuisson éventuels et garantissant des résultats en vieillissement ultérieurs plus reproductibles. Les éprouvettes, une fois refroidies, sont entreposées dans une cloche à vide avant leur utilisation. Cette étape permet de limiter l'absorption d'humidité pouvant engendrer une diminution des caractéristiques mécaniques en fonction de la témpérature.

3 Matrice d'essais

Différentes analyses et observations sont ensuite réalisées afin de caractériser mécaniquement les adhésifs utilisés. Tout d'abord, des analyses micrographiques et de perte au feu permettent d'évaluer le taux de porosités et de charges présentes au sein des adhésifs.

Les adhésifs sont sensibles aux changements de température du fait de leur nature polymérique, par conséquent leurs propriétés mécaniques évoluent également en fonction de la température d'utilisation. Des essais DMA ont donc été réalisés dans le but de connaître leur température de transition vitreuse et d'observer l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

De plus, la T_g est une donnée importante pour établir les conditions des essais de vieillissement. En effet, un vieillissement avec une température supérieure à la T_g conduit à des mécanismes de vieillissement différents de ceux observés à $T < T_g$.

Pour les essais de vieillissement, des données concernant la vitesse et le taux de saturation en eau sont nécessaires. De ce fait, des essais de gravimétrie ont été réalisés afin de connaître le coefficient de diffusion de l'eau au sein de l'adhésif. De plus, un vieillissement physique entraîne également une modification des propriétés mécaniques de l'adhésif. Pour étudier cela, des essais de traction ont été réalisés sur des échantillons à sec et vieillis en fonction des résultats obtenus par gravimétrie. Les résultats de gravimétrie servent également dans l'étude du vieillissement des essais de blister en prenant en compte le fait qu'une seule face de l'adhésif est exposée à l'eau. Des essais EIS viennent compléter les essais de gravimétrie afin de s'assurer que les cinétiques d'absorption calculées avec ces deux types d'essais correspondent.

Pour terminer, l'essai de référence choisi ici pour caractériser les propriétés mécaniques du collage est l'essai DCB. Les résultats de cet essai commun dans le domaine de l'adhésion, ont permis d'obtenir un taux de restitution d'énergie de référence. Ce taux est ensuite comparé à celui des essais de blister (voir chapitre 3),pour lesquels, une étude paramétrique a été réalisée.

4 Caractérisation des adhésifs

4.1 Micrographies des adhésifs

La présence de porosités dans le revêtement est très critique quant à la mise en œuvre d'un essai mécanique. En effet, ces « défauts » qui sont inhérents aux conditions de mise en œuvre du produit, tendent à fragiliser le revêtement. Dans le cas du blister, une fissure qui traverse le revêtement dans l'épaisseur peut ainsi apparaître, conduisant à une perte d'étanchéité et un arrêt de l'essai. Le choix d'une configuration de type blister confiné plutôt que libre a pour objectif d'orienter la fissure parallèlement à l'interface et à retarder, voire d'empêcher ce mode de ruine.

Suivant le type d'adhésif employé, mais également selon les conditions de mise en œuvre, on peut observer un taux de porosités plus ou moins important. Par ailleurs, les adhésifs contiennent le plus souvent des particules et charges de différentes natures, forme et taille afin de moduler la thixotropie, la rigidité, la ténacité ou encore les coefficients de dilatation thermique par exemple. Avant de caractériser plus avant les produits, nous souhaitons observer leurs microstructures afin de s'assurer de l'absence de défauts critiques vis-à-vis de la conduite du test et de la représentativité de la microstructure vis-à-vis de l'application réelle (cf. collage et non revêtement). Deux types d'échantillons ont été réalisés à cet effet. Ainsi, des plaques de colle massique et des revêtements sur substrat aluminium plans ont été produits puis tronçonnés et polis avant observation au microscope optique. Pour les éprouvettes de traction, le polymère est réticulé entre deux plaques de téflon, tandis que pour les éprouvettes de blister, il est déposé sur le substrat puis pressé

au moyen d'une contre plaque recouverte de téflon avant réticulation.

Pour visualiser les porosités, une image panoramique est obtenue par fusion de série d'images au moyen d'un microscope optique numérique (Keyence VHX 7000). Pour les adhésifs utilisés, les porosités apparaissent sombres à l'image. Une opération de seuillage est alors effectuée au moyen du logiciel ImageJ©. Les images étant binarisées, l'outil d'analyse de particule peut être utilisé pour extraire le taux de porosité ainsi que la distribution de la taille des porosités. Les figures 2.4.1 et 2.4.2 représentent les micrographies avant et après seuillage pour les deux adhésifs utilisés.

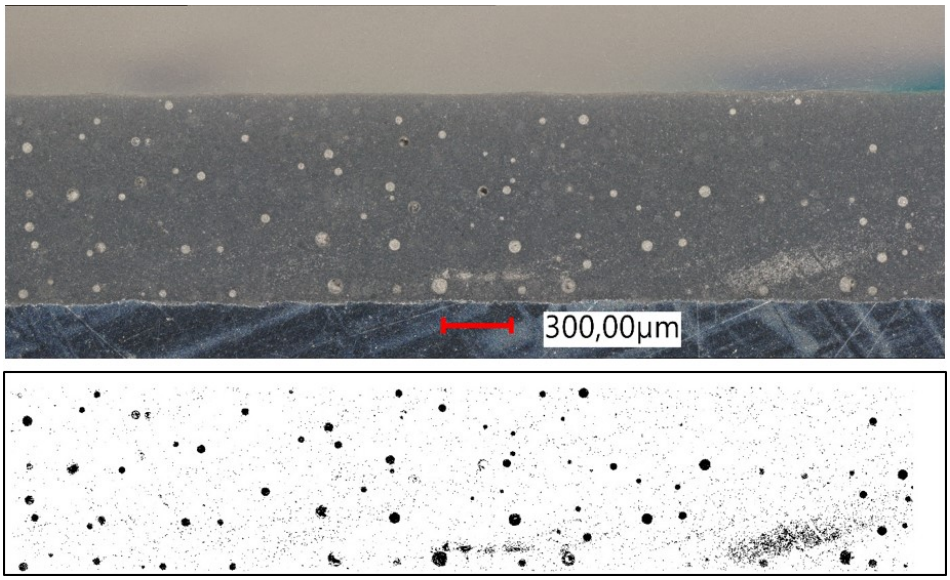


FIGURE *2.4.1* – ***Micrographie avant et après seuillage sur un échantillon de SW EC-2216© collé sur un substrat en aluminium (éprouvette de blister)***

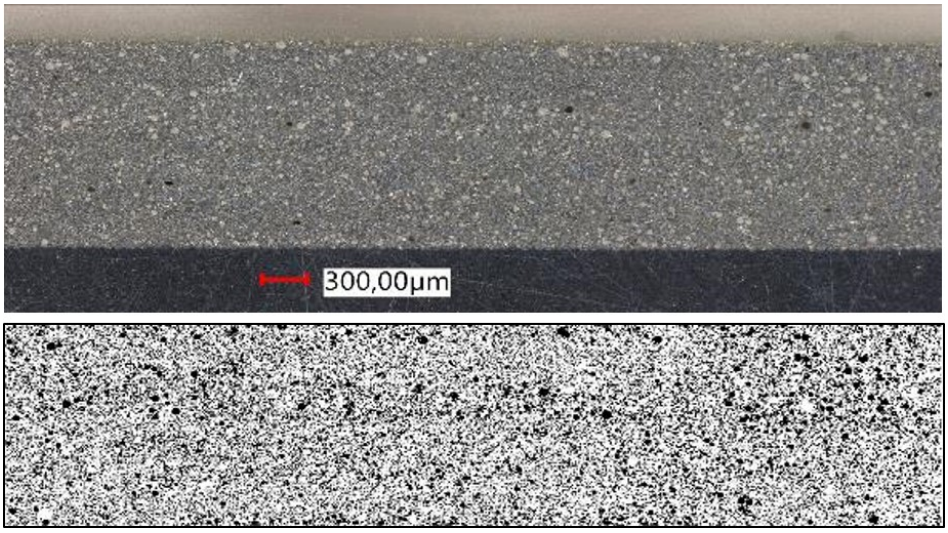


FIGURE *2.4.2* – ***Micrographie avant et après seuillage sur un échantillon de l'EA9394© collé sur un substrat en aluminium(éprouvette de blister)***

Pour la SW EC-2216©, un taux de porosités autour des **5%** a été mesuré. L'EA9394© est quant à elle 3 fois plus poreuse, avec un taux qui avoisine les **15%**. Cet adhésif contient également une part non négligeable de charges d'aluminium, environ **18%**, ce qui correspond aux données fabricant ($\approx$ **20%**). Que ce soit pour la SW EC-2216© ou l'EA9394©, le taux de porosités est légèrement plus élevé pour les éprouvettes de blister que pour des éprouvettes de colle massique. Ceci peut s'expliquer par la manière dont sont fabriquées les éprouvettes.

Ces analyses avaient déjà été l'objet d'un travail réalisé par Gregory Bresson [136]. Dans ses travaux, il met en avant le taux non négligeable de porosités que l'on peut trouver au sein des assemblages collés avec l'EA9394©. Et également une présence plus importante de grosses porosités au centre du joint de colle une fois les deux substrats assemblés, contrairement à la SW EC-2216©. La différence du taux de porosité entre les deux adhésifs est expliquée par leur différence de viscosité L'adhésif SW EC-2216© est moins visqueux que l'adhésif EA9394© et ne contient pas de charge, ce qui permet la remontée en surface des porosités les plus importantes.

Par ailleurs, la présence de particules d'aluminium au sein de l'EA9394© joue également un rôle dans le taux et la taille des porosités. La taille de ces particules étant du même ordre de grandeur que les porosités, elles favorisent l'accumulation de petites porosités, en empêchant leur fusion [136]. A l'inverse de cela, le fait que la SW EC-2216© ne contienne pas de charges favorisent la fusion des porosités pour en former des plus grosses, mais moins nombreuses. Ceci explique la différence du taux de porosités qui a pu être observé entre les deux adhésifs [136].

4.2 Essais de perte au feu

L'essai de perte au feu est une méthode permettant de séparer les composants organiques et non organiques d'un échantillon. Dans le cas d'un polymère, les charges et pigments pourront être séparés des composants organiques afin d'en connaître leur masse. Connaître le taux de charge permettra par la suite d'affiner les études de vieillissement, notamment pour les mesures de diffusion par suivi gravimétrique ou par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). En effet, le taux d'absorption du revêtement dépend du pourcentage de charge et non des seules propriétés de la matrice. Afin d'éliminer toute matière organique, le polymère est exposé à $\mathbf{800^oC}$ pendant 2h.

De petites quantités d'adhésifs SW EC-2216© et EA9394© de masses initiales respectives 27,43 mg et 14,37 mg ont donc été déposées successivement dans le creuset d'un analyseur thermogravimétrique (TGA2©, Mettler Toledo). Après calcination de la résine et les composants organiques éliminés, il reste 8,54 mg de charges dans le cas de l'adhésif SW EC-2216© (**31,11%** en masse), et 6,18 mg pour l'adhésif EA9394© (**43,04%** en masse).

La figure 2.4.3 illustre la perte de masse des différents adhésifs au cours des essais. La rampe de température est de 15^oC par minute. On peut observer dans un premier temps un palier jusqu'à environ 400^oC, puis une perte de masse rapide entre 400^oC et 500^oC, avant de retrouver un palier entre 500^oC et 800^oC durant lequel les composant organiques du polymère sont éliminés.

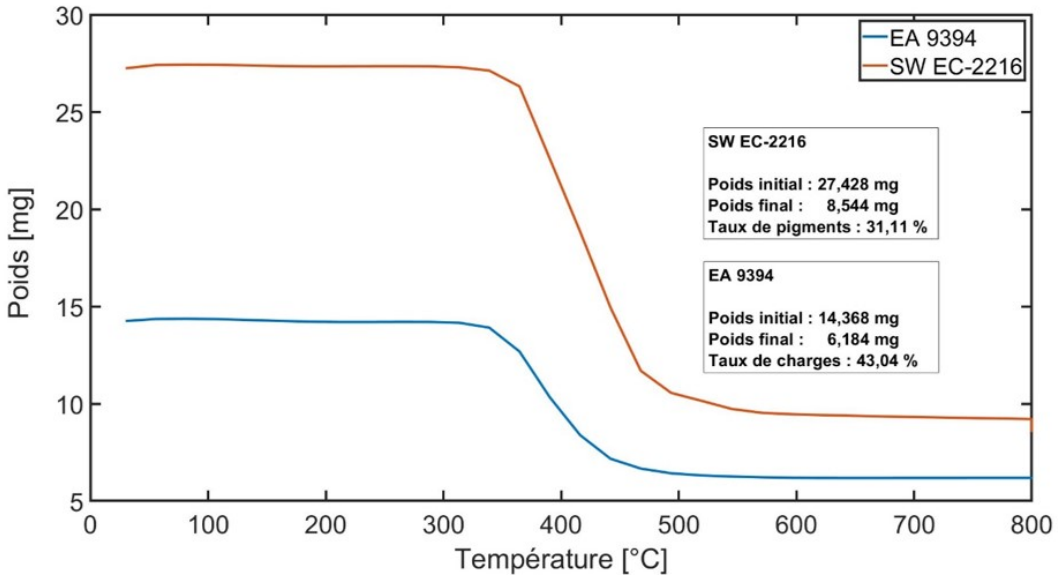


FIGURE *2.4.3* – ***Essai de perte au feu sur l'adhésif SW EC-2216© et EA9394©***

4.3 Analyses DMA

Des caractérisations par analyse mécanique dynamique (DMA - *Dynamical Mechanical Analysis*) ont été effectuées dans le but en particulier d'identifier la température de transition vitreuse pour chacun des adhésifs utilisés, mais également de connaître l'évolution du module d'élasticité du matériau en fonction de la température. Deux configurations de tests différentes ont été utilisées. L'adhésif SW EC-2216© a été sollicité au moyen d'un outillage de traction uniaxial tandis que l'adhésif EA9394©, plus rigide, a été sollicité au moyen d'un outillage de flexion trois points.

Comme on peut le voir sur la figure 2.4.4, la plage de transition vitreuse de l'adhésif SW EC-2216© se situe entre 20 et 50^oC. Si l'on considère le pic de l'angle de perte comme étant l'endroit où se situe la température de transition vitreuse, l'adhésif a une T_g d'environ 32^oC. La technique DMA surestimant d'une dizaine de degrés les résultats par rapport à une analyse DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), la T_g « réelle » se trouve au final vers 22°C, soit à température ambiante. La surestimation de la T_g par DMA a pu être observé également dans les travaux de D. Nguyen [137]. Il est également observé une baisse significative du module de Young sur cette plage de transition vitreuse. Celui-ci est

divisé par plus de 3 entre 25 et 35^oC. Lorsque l'adhésif est à sa température de transition vitreuse, son module est d'environ 300 MPa.

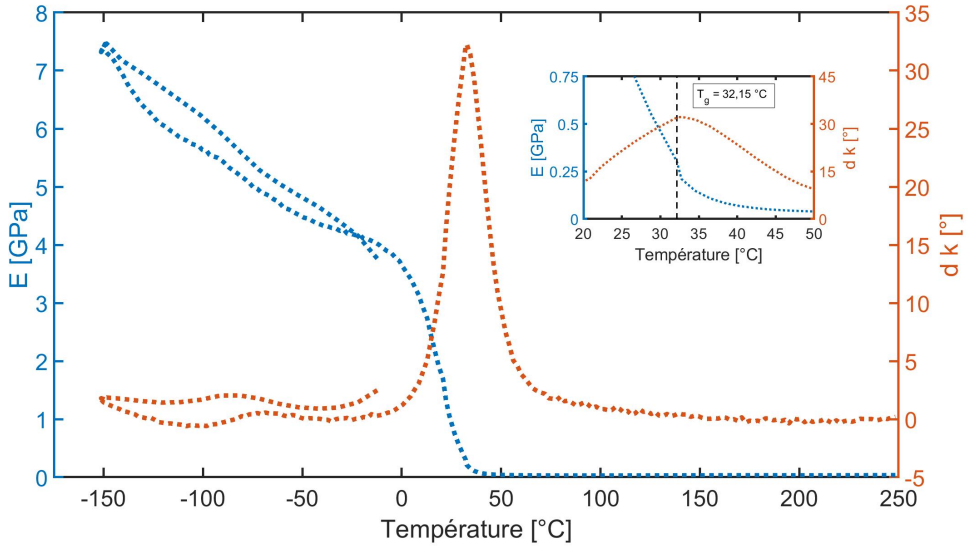


FIGURE *2.4.4* – ***Essai DMA sur SW EC-2216©. Sollicité avec un déplacement de*** 5.10^{-6}***m à une fréquence de 1Hz***

Pour l'adhésif EA9394©, un essai DMA en dual cantilever a été réalisé. Pour cet adhésif la température de transition vitreuse est considérée à 77^oC d'après la DMA (voir figure 2.4.5). Les échantillons ont été cuits placés en étuve à 66^oC pendant 1h pour une réticulation complète. Cependant, on peut observer un phénomène de post réticulation à 90^oC, on peut donc faire l'hypothèse que certaines chaînes moléculaires de l'adhésif ne seront pas complètement réticulées lors des différents essais réalisés par la suite. Ce paramètre sera donc à prendre en considération lors des analyses.

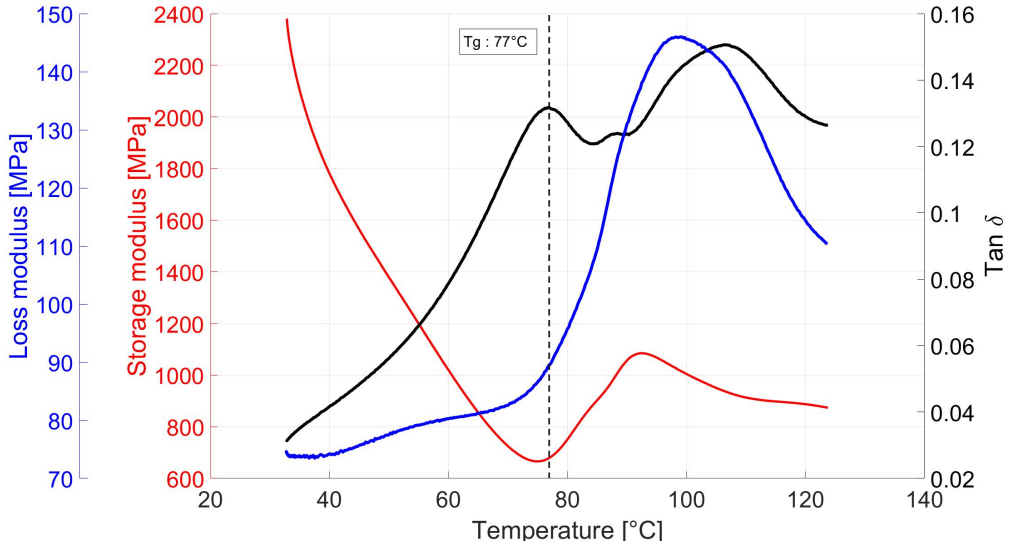


FIGURE *2.4.5* – ***Essai DMA sur EA9394© (Dual cantilever)***

4.4 Gravimétrie et volumétrie sur SW EC-2216©

L'objectif principal de ce travail est de démontrer la pertinence de mettre en œuvre un test de blister pour caractériser les performances adhésives de colles structurales en situation de vieillissement en particulier hydrique. Cette configuration permet de réduire le temps nécessaire aux espèces agressives pour diffuser au sein de l'adhésif avant de dégrader l'interface adhésif/substrat. Afin de proposer des conditions de vieillissement adaptées, les cinétiques de diffusion d'eau au sein de l'adhésif ont été évaluées au moyen de pesées effectuées sur des échantillons immergés.

Des plaques d'adhésif d'épaisseur 1,6mm ont été produites en pressant entre deux plaques l'adhésif après mélange puis en le laissant réticuler. Des coupons de dimensions 40x20x1,6 mm^3 sont ensuite prélevés (10 échantillons / adhésif). Ces échantillons sont ensuite immergés dans un bécher contenant de l'eau distillée et laissés à température ambiante ($\approx 23\%$).

Le résultat des mesures de prise en eau sur adhésif SW EC-2216© sont présentésest présenté sur la figure 2.4.6. Une faible dispersion est observée sur l'ensemble des mesures. Le palier de saturation est atteint après environ 20 jours. On retiendra par la suite une durée de 30 jours pour atteindre une saturation complète de la plaque l'adhésif. A saturation, l'adhésif voit sa masse augmentée de 3%.

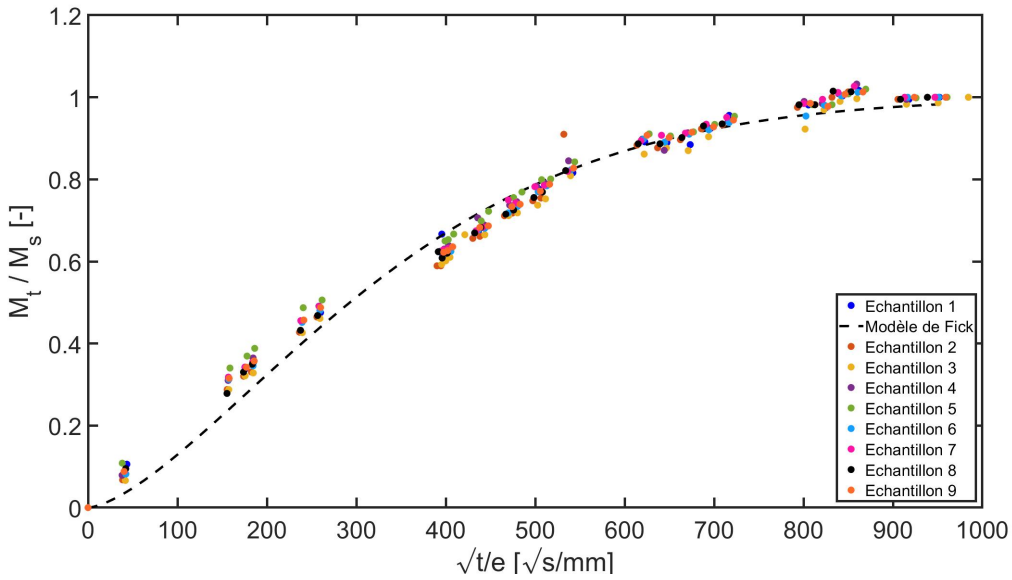


FIGURE *2.4.6* – ***Gravimétrie sur des coupons de colle SW EC-2216©***

Les mesures gravimétriques effectuées permettent d'identifier le coefficient de diffusion D du matériau. Pour cela, différentes formules peuvent être employées reproduisant l'évolution prise de masse M_t par rapport à la prise de masse à saturation M_s.

Equation de Fick [71] :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-1^n}{(2n+1)^2} . exp(-D. \frac{(2n+1)^2}{e^2} . \pi^2 . t) \tag{2.1}$$

Equation de Shen&Springer [119] :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - exp(-7,3(\frac{D.t}{e^2})^{\frac{3}{4}}) \tag{2.2}$$

Estimation temps court [71] :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{e} . \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \tag{2.3}$$

Estimation temps long [71] :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} . exp(\frac{D.pi^2.t}{e^2}) \tag{2.4}$$

Une régression est ensuite effectuée pour identifier le coefficient de diffusion en superposant l'évolution prévue par les différentes formules aux données expérimentales. Les différents coefficients de diffusion identifiés sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Estimation Fick $[mm^2.s^{-1}]$	**Estimation Shen & Springer** $[mm^2.s^{-1}]$	**Estimationn temps long** $[mm^2.s^{-1}]$	**Estimation temps court** $[mm^2.s^{-1}]$
$5,04.10^{-7}$	$5,03.10^{-7}$	$5,03.10^{-7}$	$5,02.10^{-7}$

TABLE 2.4.1 – Estimation du coefficient de diffusion de l'adhésif SW EC-2216

Les coefficients de diffusion identifiés au moyen des différentes formules sont proches, et conduisent à une évaluation du coefficient de diffusion de l'ordre de $5.10^{-7} mm^2.s^{-1}$. C'est cette valeur qui sera utilisée pour estimer les temps de vieillissement nécessaire pour parvenir à saturation des revêtements dans les éprouvettes de blister et des éprouvettes de traction employées pour caractériser l'évolution du comportement mécanique de l'adhésif (voir tableau 2.4.2).

Type d'éprouvette	25%	50%	75%	100%
Traction	34h	111h	280h	783h
Blister	40h	130h	326h	1320h

TABLE 2.4.2 – Temps de vieillissement calculé pour les essais de traction et de blister

Parallèlement à ces mesures gravimétriques, le gonflement de l'adhésif sous l'effet de la prise en eau est étudié en mesurant l'évolution de l'épaisseur à l'aide d'un micromètre. Malgré l'imprécision des mesures, on constate que l'épaisseur évolue linéairement avec la quantité d'eau absorbée jusqu'à saturation du polymère. A saturation, une dilatation comprise entre 1,5 et 2% est observée, ce qui correspond à un coefficient de gonflement hygroscopique compris entre 0,5 et 0,7.

La dispersion que l'on peut observer sur la figure 2.4.7 est liée à l'instrument de mesure utilisé. En fonction de la force de serrage appliquée avec le micromètre, l'épaisseur mesurée peut varier de quelques dixièmes de millimètres. Afin de limiter cette dispersion, les mesures d'épaisseur ont été effectuées en plusieurs points des échantillons (3 points par échantillons).

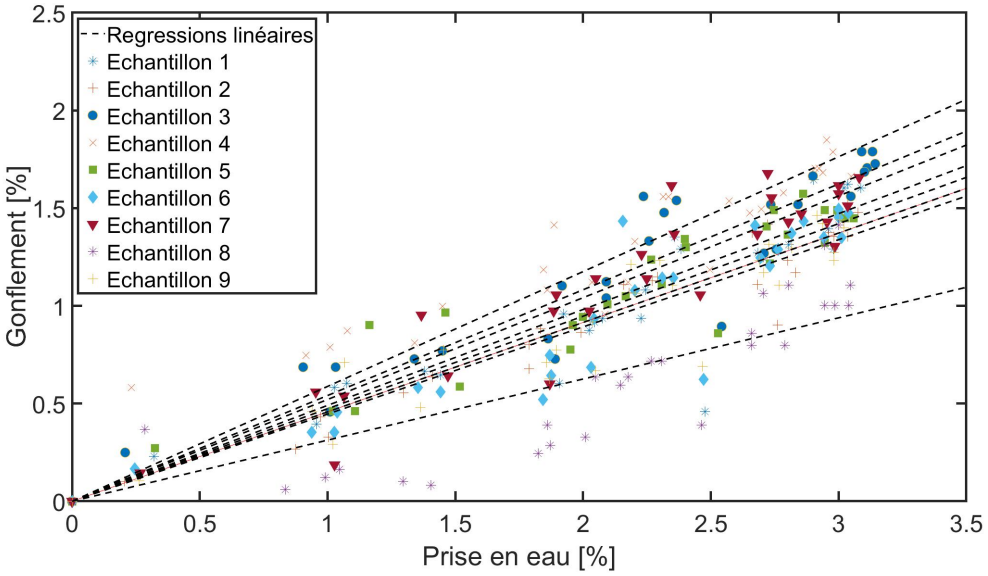


FIGURE *2.4.7* – ***Évolution du gonflement hydrique des coupons de SW EC-2216© en immersion dans une eau à température ambiante***

5 Essais de traction

Des essais de traction sous chargement monotone à vitesse de déformation imposée ont été réalisés dans le but de caractériser le comportement mécanique les adhésifs dont on étudiera le comportement à rupture au moyen d'essais DCB et de blister. Ces informations

seront utilisées par la suite pour alimenter les modèles numériques mis en place pour corréler le taux de restitution critique d'énergie et les caractéristiques du système.

Des éprouvettes « non vieillies » ont dans un premier temps été testées, avant d'évaluer l'effet du temps d'immersion sur les propriétés mécaniques des adhésifs en corrélation avec les cinétiques de prise en eau déterminées à partir des mesures gravimétriques. Les échantillons utilisés pour le suivi gravimétrique et pour les tests mécaniques ont été extraits de la même plaque de colle massique pour éviter toute variabilité liée à la mise en œuvre du produit (mélange, environnement ...). Les éprouvettes de traction extraites des plaques suivent la norme ISO 527-2 comme présentée par la figure 2.5.1.

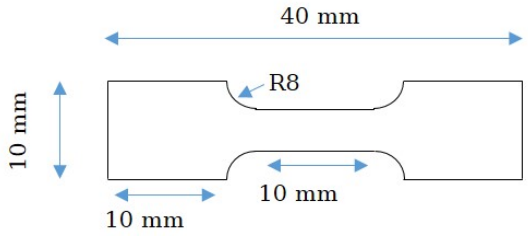


FIGURE *2.5.1* – ***Géométrie des éprouvettes de traction***

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique Zwick équipée d'une cellule de force de 10 kN. Avant essai, la surface de l'éprouvette est recouverte d'un mouchetis de peinture de façon à obtenir une texture aléatoire. Un appareil photo muni d'un objectif de 60mm de focale est placé devant l'éprouvette lors de l'essai de façon à acquérir périodiquement des images de la surface de l'éprouvette. Le déclenchement de l'appareil photo est synchronisé avec l'acquisition de la force mesurée par la cellule d'effort. Un logiciel de corrélation d'image (VIC2D©, correlated solution) permet par traitement mathématique de déterminer les déplacements des points en surface de l'éprouvette entre deux images et par la suite de déterminer le champ de déformation en surface duquel on déduit l'allongement de l'éprouvette. La courbe de traction de l'adhésif est alors déterminée sous la forme d'une évolution contrainte déformation. L'adhésif SW EC-2216© étant sensible à la température (voir figure 2.4.4), et le local d'essai n'étant pas climatisé, on mesure avant essai, la température environnante. Lors de cette campagne de test la température mesurée est restée stable (22 +/- $0,5^oC$). Les essais ont été réalisés à vitesse de déplacement traverse lente 0,5 mm/min compatible avec la fréquence d'acquisition maximale du système de prise de photos.

Les résultats obtenus sur l'ensemble de cette campagne d'essai sur les adhésifs SW EC-2216© et EA9394© (voir TDS - Annexe 3 et 4) sont présentés sur les figures 2.5.2 et 2.5.3 . Le tableau 2.5.1 ci-dessous récapitule les principales caractéristiques mécaniques issues de ces tests (modules, allongement à rupture, contrainte maximale). Ces résultats justifient le choix de ces deux références d'adhésifs. Le premier étant retenu pour sa grande déformabilité (allongement à rupture de 25%) et son module faible (env. 290 MPa) tandis

que le second au contraire présente une rigidité élevée et un comportement quasi fragile avec un allongement à rupture faible de **1,2%**.

Adhésif	**SW EC-2216©**	**EA9394©**
Module de Young	291 MPa	3840 MPa
Contrainte à la rupture	17,9 MPa	50,1 MPa
Allongement à la rupture	24,8%	1%
Coefficient de Poisson	0,28	0,28
Module de cisaillement	3730 MPa	1500 MPa

TABLE 2.5.1 – Récapitulatif des caractéristiques mécaniques à l'état initial des adhésifs SW EC-2216© et EA9394© lors d'essais de traction

A la suite des essais de traction sur adhésif non vieilli, de nouveaux essais ont été réalisés sur des éprouvettes ayant subi des durées variables d'immersion afin d'observer l'influence de la prise en eau jusqu'à saturation de l'adhésion sur le comportement mécanique.

Les deux adhésifs ont une T_g différente. Pour tenir compte de cet écart, les éprouvettes d'adhésif SW EC-2216© sont plongées dans une eau à l'ambiante tandis que les éprouvettes d'adhésif EA9394© sont placées dans un bain thermostaté à $\mathbf{50}^o C$. Connaissant les constantes de diffusion au sein du matériau, les temps d'immersion ont été déterminés de façon à obtenir des quantités d'eau absorbées similaires pour les deux adhésifs. Le tableau 2.5.2 récapitule les temps d'immersion obtenus pour chaque colle.

Adhésif	**25%**	**50%**	**75%**	**100%**
SW EC-2216©	34h	111h	280h	783h
EA9394©	22h	70hh	175hh	490hh

TABLE 2.5.2 – Temps d'immersion des éprouvettes pour chaque palier estimés à l'aide de la loi de Fick

Les résultats obtenus lors de cette campagne d'essai sont représentés sur les figures 2.5.2 et 2.5.3, une sensibilité à la prise en eau très différente est observée pour ces deux adhésifs. En effet, l'adhésif SW EC-2216©, subit un abattement important de ses propriétés mécaniques à partir de **25%** de la saturation (module et contrainte à rupture). Cependant, on observe une augmentation sensible de l'allongement à rupture. L'adhésif EA9394© subit un abattement moins marqué de ses caractéristiques mécaniques. Cependant, la contrainte et l'allongement à rupture sont divisés de moitié à saturation.

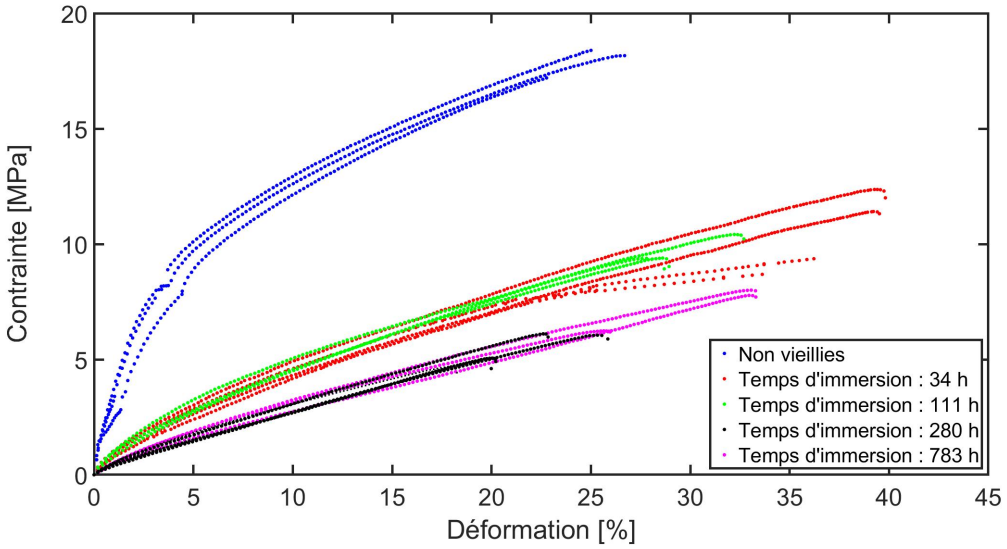


FIGURE *2.5.2* – ***Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'essai de traction sur l'adhésif SW EC-2216© à l'état initial et pour différents temps de d'immersion***

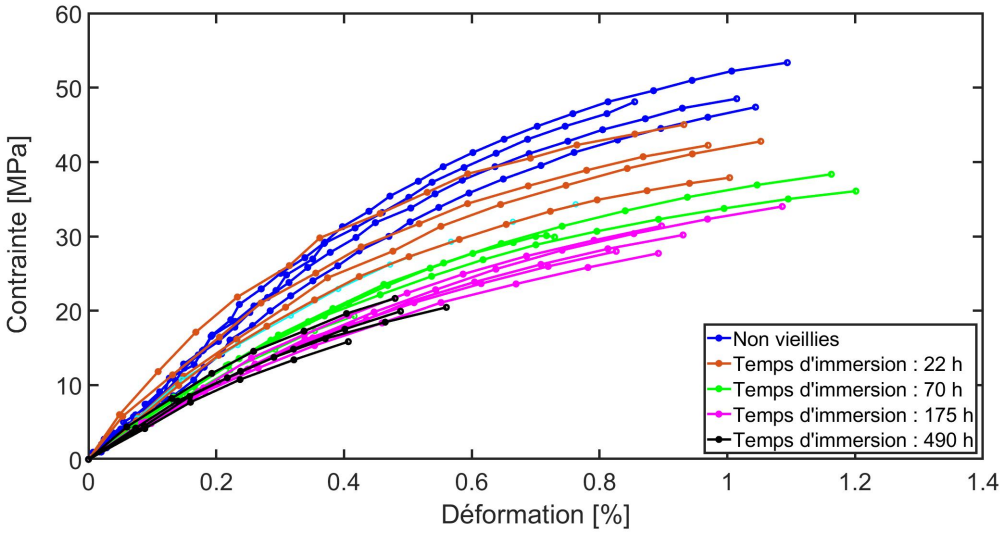


FIGURE *2.5.3* – ***Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'essai de traction sur l'adhésif EA9394© à l'état initial et pour différents temps de d'immersion***

La différence d'évolution, après vieillissement, entre ces deux adhésifs époxy peut s'expliquer par leur composition. Contrairement à la SW EC-2216©, l'adhésif l'EA9394© contient des charges d'aluminium en proportions importantes. En conséquence, l'impact de la prise en eau sur l'adhésif est lié au ramollissement de la résine.

6 Essais pull off

Afin de compléter les essais de traction et d'obtenir de nouvelles informations concernant les contraintes à ruptures des différents adhésifs utilisés, des essais de pull off ont été réalisés. Pour cela, des pions en aluminium ainsi que des plaques d'aluminium de 100x90x4 mm ont été traités avec un primaire d'adhésion (voir figures 2.6.1 et 2.6.2). Pour calibrer l'épaisseur de d'adhésif, une bague de calibrage en POM est placée sous le pion. L'épaisseur de calibrage lors des essais réalisés est de 0,2 mm.

FIGURE *2.6.1* – ***Pion pour essai de pull off avec bague de calibrage***

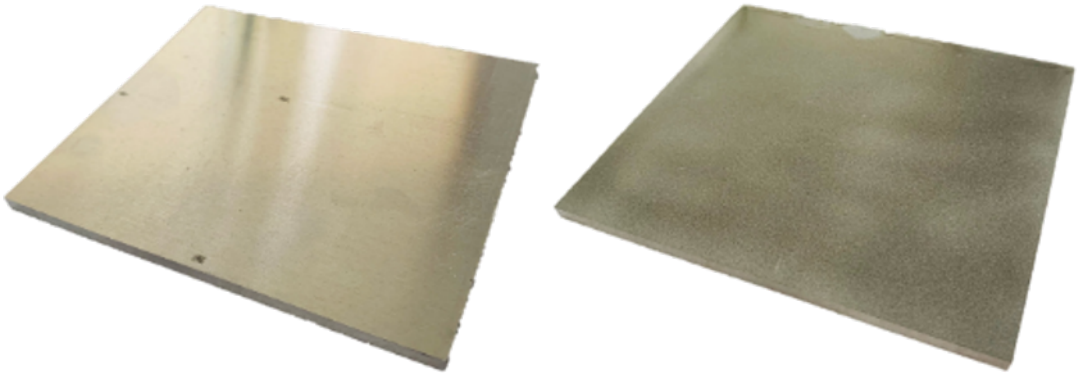


FIGURE *2.6.2* – ***Plaque d'aluminium pour collage des pions avant et après traitement de surface***

La procédure d'essai est une procédure d'ArianeGroup. Pour mesurer la force d'arrachage, un appareil elcometer 510 est utilisé (voir figure 2.6.3). La vitesse de sollicitation utilisée est de 204 N/s. L'appareil utilisé donne par la suite la valeur de force à laquelle le pion est arraché de la plaque. La force obtenue est ensuite divisée par la surface collée du pion soit $254 mm^2$ pour exprimer la contrainte maximale.

FIGURE *2.6.3* – ***Appareil de mesure elcometer 510 relié à des pions de pull-off (source BTM instruments)***

Pour chaque adhésif, 10 essais ont été réalisés. Les résultats des essais sur les adhésifs SW EC-2216© et EA 9394© sont présentés dans les tableaux 2.6.1 et 2.6.2.

Référence du pion	Contrainte à rupture	Faciès				
		% Adh. Pions	% CS SW EC2216/Pion	% Coh. SW EC2216	%CS. SW EC2216/Primaire	%Coh. Primaire
1	11,3	90	10	-	-	-
2	14,7	40	20	10	-	30
3	13,8	60	35	5	-	-
4	12,7	90	10	-	-	-
5	11,2	95	5	-	-	-
6	10,5	60	30	10	-	-
7	10	75	25	-	-	-
8	10,4	75	25	-	-	-
9	19,4	40	-	60	-	-
10	9	100	-	-	-	-

TABLE 2.6.1 – Bilan des essais de pull-off sur l'adhésif SW EC-2216© (contrainte à rupture et analyse de faciès)
% Adh. : Adhésive - % CS : Cohésive superficielle - % Coh. : Cohésif

Référence du pion	Contrainte à rupture	Faciès				
		% Adh. Pions	% CS EA9394/Pion	% Coh. EA9394	%CS. EA9394/Primaire	%Coh. Primaire
1	17,7	25	-	30	30	15
2	20,7	-	-	15	60	25
3	16,4	-	-	20	65	15
4	19,3	-	-	15	65	20
5	18,5	-	-	15	65	20
6	16,1	45	-	25	15	15
7	18,7	-	-	10	85	5
8	17,6	5	-	5	90	-
9	19	-	-	15	70	15
10	12,7	40	-	10	40	10

TABLE 2.6.2 – Bilan des essais de pull-off sur l'adhésif l'EA9394© (contrainte à rupture et analyse de faciès)
% Adh. : Adhésive - % CS : Cohésive superficielle - % Coh. : Cohésif

On peut constater à l'aide du tableau 2.6.1 que les essais réalisés sur la SW EC-2216© n'ont pas donné lieu à des ruptures cohésives. Pour la plupart des essais, une grande partie de la rupture est de type adhésive et la seconde partie de type cohésive superficielle entre l'adhésif et le primaire d'adhésion.

A l'inverse de cela, pour les essais réalisés sur l'EA9394© (voir tableau 2.6.2), les ruptures sont majoritairement cohésives avec des contraintes à ruptures plus communes pour cet adhésif. Ces essais nous ont donc donné des résultats plus qualitatifs que quantitatifs malgré un traitement de surface identique et des essais effectués dans les mêmes conditions.

7 Essais DCB sur SW EC-2216© et EA9394©

7.1 Instrumentation

Les essais DCB ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique Zwick dotée d'une cellule de force de 10 kN (voir figure 2.7.1). Les talons des éprouvettes sont tenus dans des pièces en forme de chape au moyen de goupilles. Ces pièces sont tenues dans la machine au moyen de mors pneumatiques dont le réglage permet de positionner

horizontalement l'éprouvette et de compenser d'éventuels défaut géométriques liés au collage des talons.

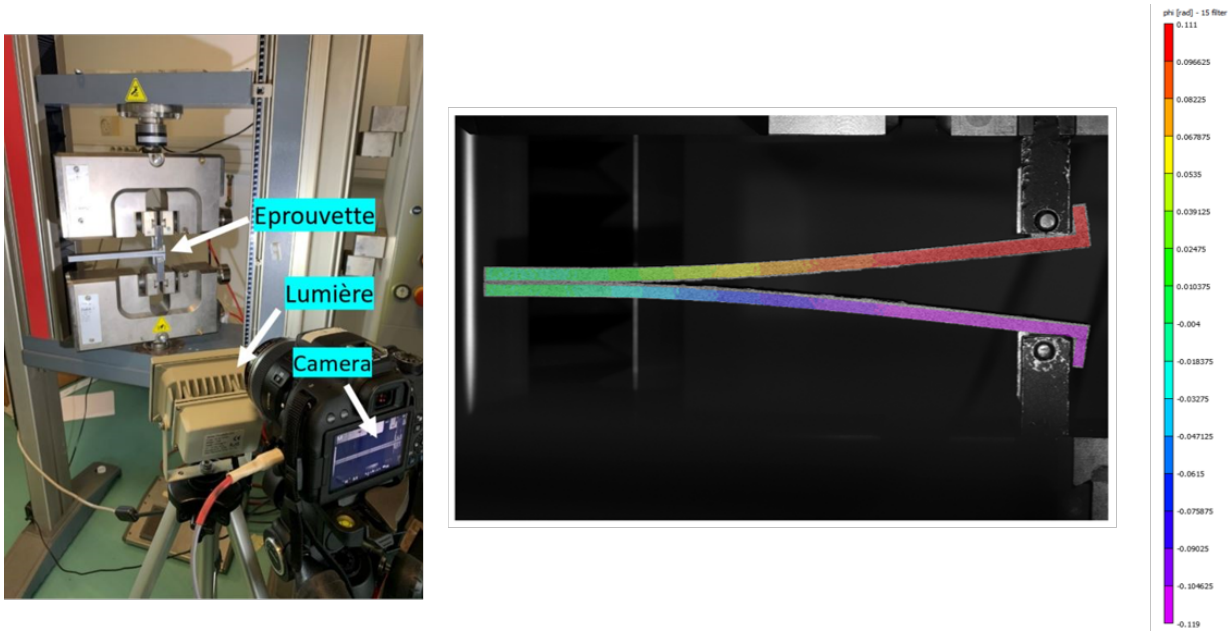


FIGURE *2.7.1* – ***Instrumentation de l'essai DCB (a) - Champ de rotation issu de la corrélation d'image (b)***

L'alignement à l'horizontale de l'éprouvette est important pour l'extraction des valeurs de déplacement calculées par corrélation. Comme le montre la figure 2.7.1 un appareil photo est disposé en face de l'échantillon testé pour la corrélation d'images. Les éprouvettes subissent un chargement quasi-statique avec une vitesse d'ouverture de 0,5 mm/min. La vitesse de prise d'image quant à elle est d'une photo toutes les 5 secondes.

7.2 Analyse mécanique

Dans un premier temps les essais DCB ont été réalisés avec un dépôt de primaire d'adhésion afin d'améliorer l'accroche de l'adhésif. Les résultats des essais (voir figure 2.7.2) montrent une bonne répétabilité des essais. On peut observer une force maximale comprise entre 450 N et 500 N avant la propagation de la fissure.

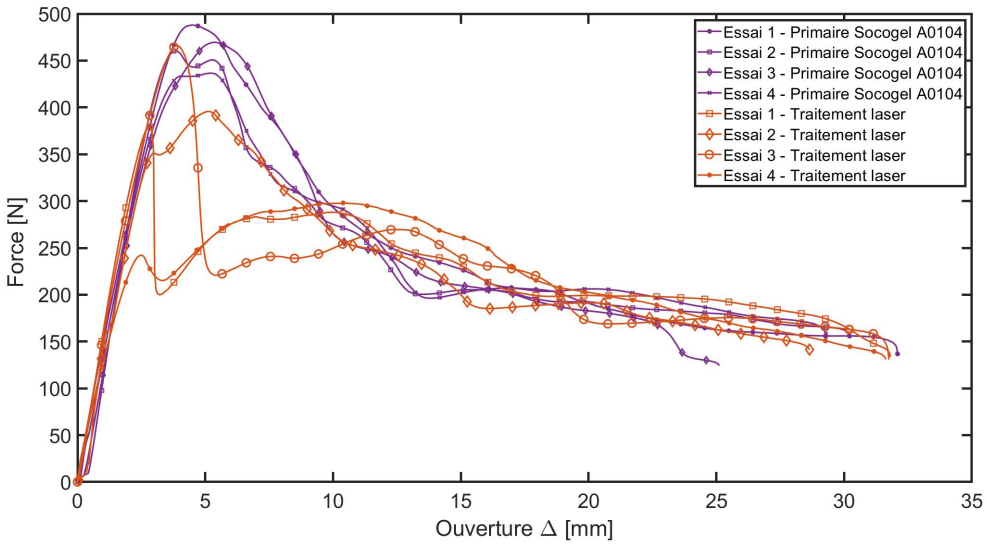


FIGURE *2.7.2* – ***Courbe force / déplacement avec dépôt de primaire d'adhésion et traitement laser (adhésif SW EC-2216Ⓒ)***

A la suite de ces essais, il a été proposé de réaliser des essais avec un traitement de surface laser afin de voir si le changement de traitement améliore les résultats. Lorsque l'on regarde les résultats de la figure 2.7.2, on peut constater que l'amorce de la fissure ne s'est pas réalisée comme pour les éprouvettes avec dépôt de primaire d'adhésion. Cependant, si l'on se concentre sur la propagation de la fissure on retrouve la tendance que l'on avait pour les éprouvettes de la campagne précédente. Un G_c moyen de 1664 J/m^2 est obtenu pour les éprouvettes ayant un dépôt de primaire d'adhésion. Pour les éprouvettes avec un traitement de surface laser, le G_c moyen de 1619 J/m^2. La moyenne a été réalisée sur la partie des courbes la plus stable (voir figures 2.7.3 et 2.7.4). La méthode de calcul utilisée pour ces deux valeurs est la suivante :

$$G = \frac{F^2.a^2}{w.E.I} \tag{2.5}$$

Avec **G** le taux de restitution d'énergie, **F** la force appliquée, **a** la longueur de fissure, **w** la largeur de l'éprouvette, **E** le module des substrats, **I** le moment quadratique des substrats.

En dehors de l'amorçage de la fissure, une fois la propagation établie au sein du joint de colle, les résultats des essais avec traitement de surface laser sont assez reproductibles (voir figure 2.7.4) comme pour les éprouvettes de la campagne précédente avec dépôt de primaire d'adhésion (voir figure 2.7.3).

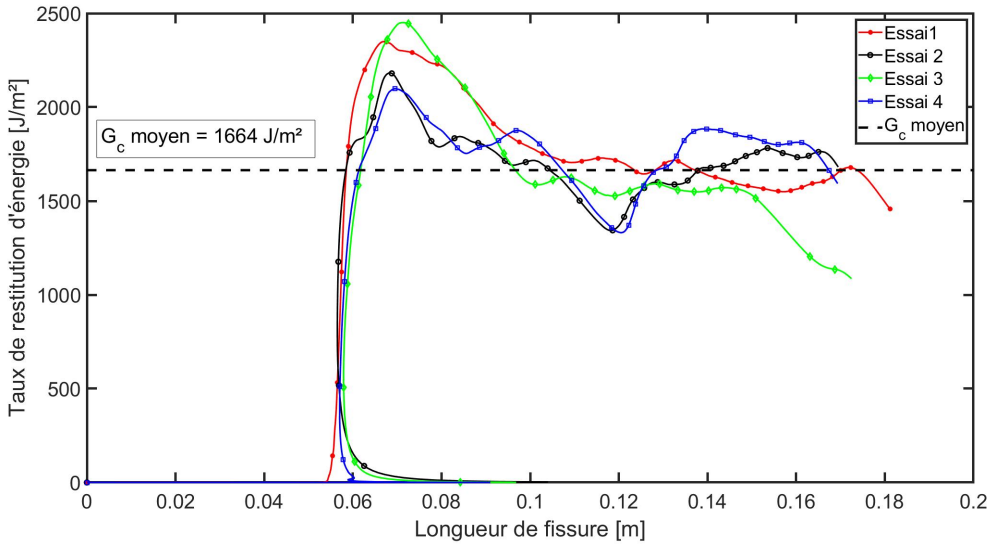


FIGURE *2.7.3* – ***Taux de restitution d'énergie avec dépôt de primaire d'adhésion (SW EC-2216©)***

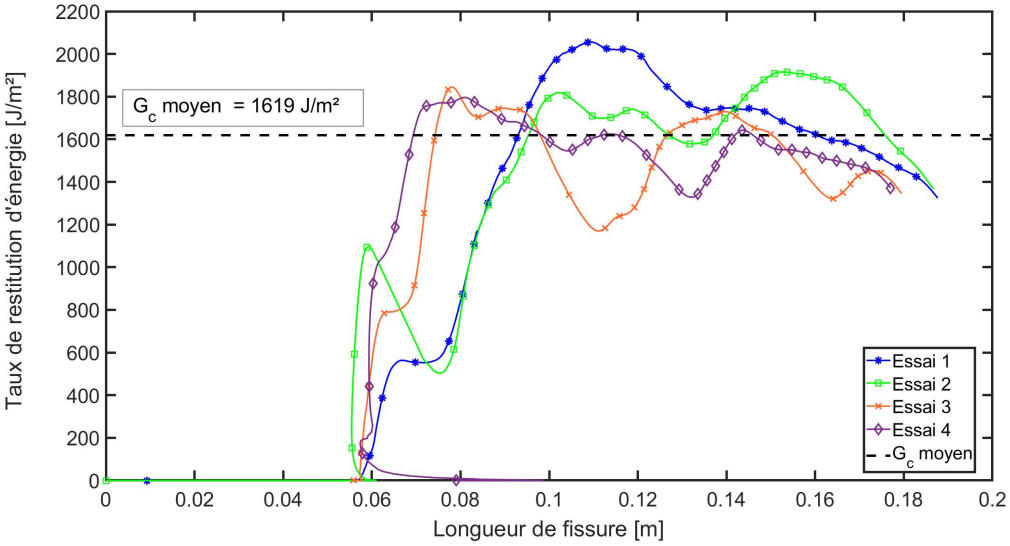


FIGURE *2.7.4* – ***Taux de restitution d'énergie avec traitement de surface laser (SW EC-2216©)***

On observe donc une faible différence du taux de restitution d'énergie critique pour ces deux types de traitement. Ce qui est cohérent du caractère cohésif de la rupture pilotée par le comportement de l'adhésif plus que de l'interface adhésif/subsbtrat.

Comme pour la SW EC-2216©, des essais DCB ont été réalisés sur l'EA9394© dans l'optique de les comparer aux essais de blister avec un traitement de surface laser. Les paramètres expérimentaux sont identiques à ceux utilisés pour caractériser la fissuration de l'adhésif SW EC-2216© sous forme de couche de 500 µm d'épaisseur et une vitesse de déplacement de la traverse de 0,5 mm/min.

Après avoir appliqué une précharge de 90 N, les courbes force/ouvertures de la figure 2.7.5 sont obtenues. Comme on peut le voir les forces maximales atteintes avant propagation de la fissure se situent entre 250 et 325 N. En comparaison des résultats obtenus lors des essais réalisés sur adhésif SW EC-2216©, on observe une force maximale à amorçage beaucoup moins importante. En effet à titre de comparaison, la force maximale atteinte lors des essais DCB est de l'ordre de 400-450 N avec le premier adhésif. Pour le collage EA9394© une rupture adhésive avec de faibles taux de restitution d'énergie compris entre 400 et 600 J/m^2 sont obtenus comme le montre la figure 2.7.6.

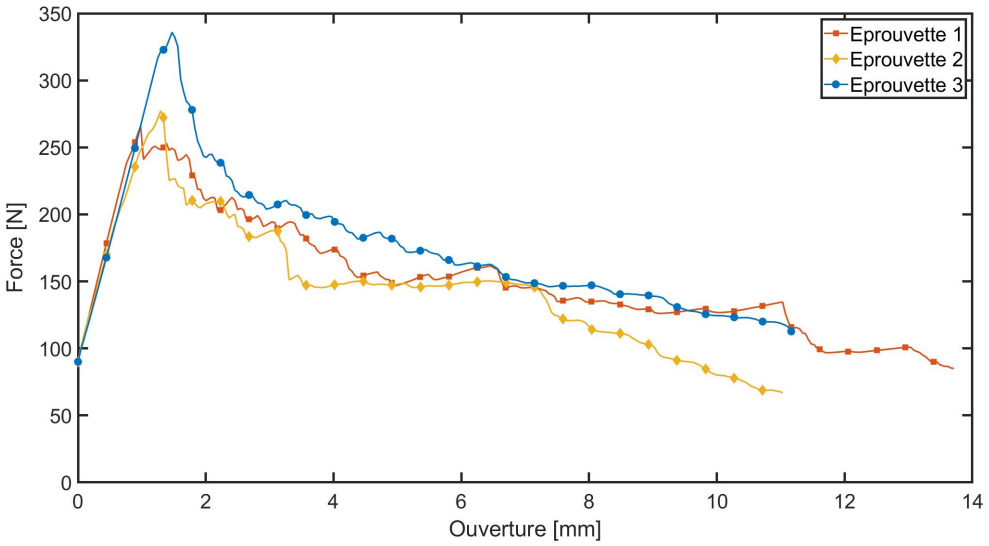


FIGURE *2.7.5* – ***Courbe force/ouverture des essais DCB avec l'EA9394© avec traitement de surface laser***

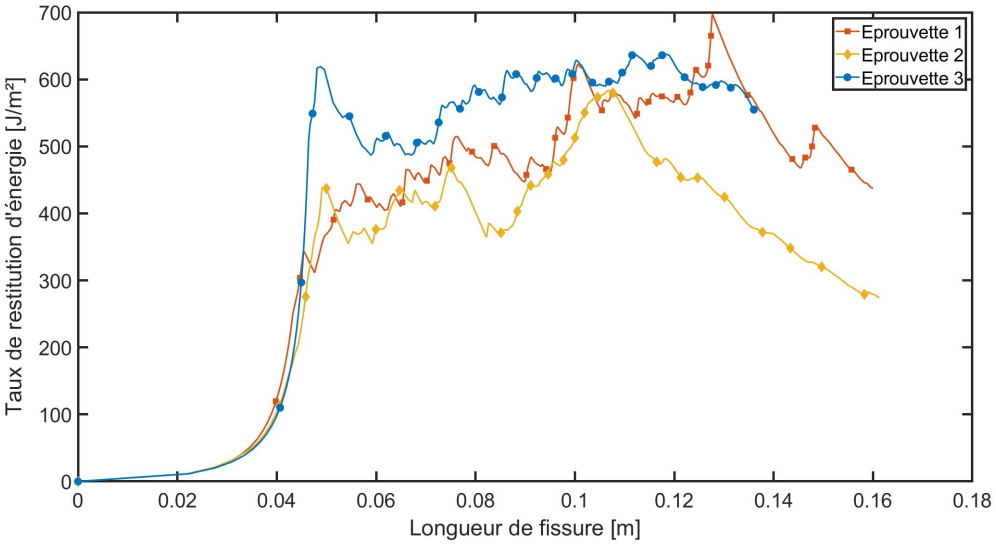


FIGURE *2.7.6* – ***Taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure lors des essais DCB avec l'EA9394©***

7.3 Faciès de ruptures

En observant les faciès de rupture des éprouvettes traitées par primaire (voir figure 2.7.7), on observe facilement deux ruptures cohésives pour les deux premiers essais et des ruptures cohésives partielles les deux autres éprouvettes. Ceci peut être dû à la température à laquelle ils ont été réalisés. Les éprouvettes 1 et 2 ont été testées à une température de 21^oC tandis que la seconde le fut à 28^oC. Or, pour l'adhésif SW EC-2216©, la température de transition vitreuse se trouve aux alentours de 22^oC. Cela explique la différence des faciès de rupture. Pour les éprouvettes 3 et 4, une observe qu'une partie de la rupture est de type adhésive.

Pour les éprouvettes qui ont subi un traitement de surface par laser (voir figure 4.3.4) on peut observer des défauts de collage au niveau de l'amorce de fissure ce qui concorde avec les résultats des forces maximales obtenues (voir figure 2.7.2). Les éprouvettes testées présentent en grande partie une rupture cohésive. Cependant, malgré un traitement de surface par laser, seules des ruptures adhésives ont été obtenues comme le montre les faciès de rupture sur la figure 2.7.8. Pour le collage EA9394© une rupture adhésive avec de faibles taux de restitution d'énergie compris entre 400 et 600 J/m^2 sont obtenus comme le montre la figure 2.7.6.

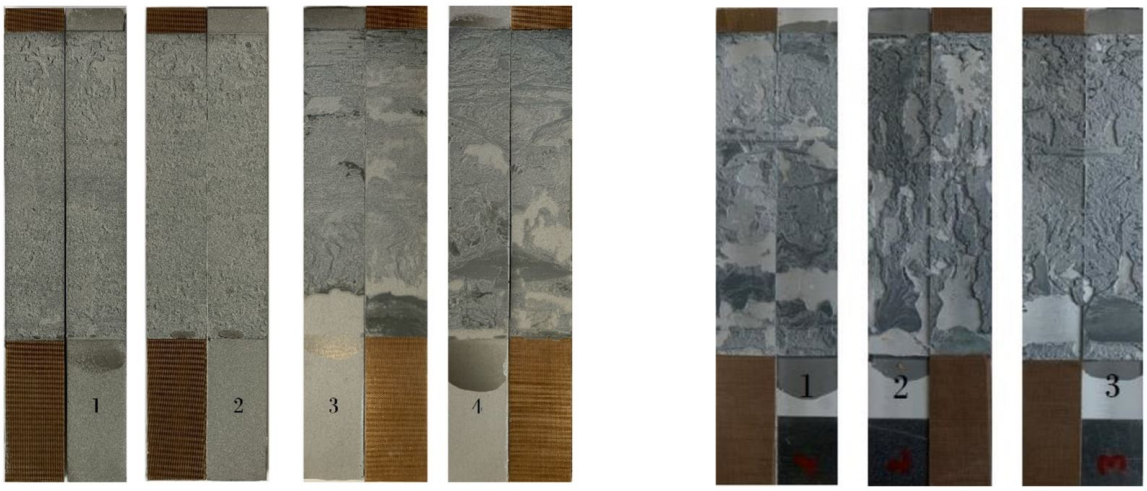


FIGURE *2.7.7* – ***Faciès des éprouvettes avec dépôt de primaire (droite) et par traitement de surface laser (gauche) - SW EC-2216©***

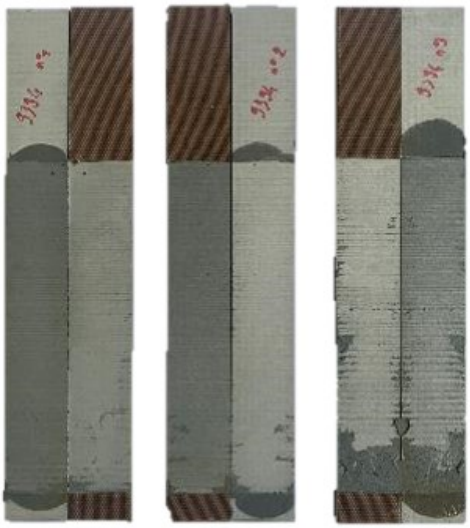


FIGURE *2.7.8* – ***Faciès de rupture des essais DCB avec EA9394© avec traitement de surface laser***

8 Conclusion

L'ensemble de ces essais de caractérisation a permis d'obtenir des informations essentielles sur les adhésifs utilisés dans le cadre de ce travail consacré à l'adaptation d'un essai de blister confiné, pour caractériser des adhésifs structuraux.

Les essais de gravimétrie, permettent de connaître la cinétique d'absorption de l'eau au sein du polymère et d'obtenir différents ordres de grandeurs pour les temps de vieillissements imposés à nos éprouvettes. Comme expliqué précédemment, le temps de vieillissement sera différent entre des éprouvettes massiques et des éprouvettes de blister du fait de leur géométrie (2 surfaces exposées pour éprouvettes massique, 1 surface exposée pour les éprouvettes de blister). En complément de ces essais de gravimétrie, la connaissance du taux de charges dans le polymère est importante pour les essais d'impédance électrochimique. En effet, ce taux impactera le calcul du pourcentage d'eau absorbée par l'adhésif.

Pour terminer, le taux de restitution d'énergie de collage SW EC-2216©/aluminium a été obtenu avec les essais DCB. Il servira de valeur de référence pour valider les résultats obtenus au moyen des essais de blister. Le but étant de comprendre les différences que l'on peut obtenir entre les deux essais et pourquoi. De plus, après comparaison des types de traitement de surface, il a été choisi de retenir les traitements de surface laser pour les essais de blister afin d'avoir une répétabilité des traitements et d'enlever le « facteur humain » qui pourrait engendrer des résultats différents.

Chapitre

3 Méthodologie du blister test

Sommaire

1 Introduction **75**
2 Historique du test de blister **75**
2.1 *Pressurized blister test* 76
2.2 *Shaft-loaded blister test* 78
2.3 *Island blister test* 79
2.4 *Peninsula blister test* 80
2.5 *Constrained blister test* 81
2.6 Choix de l'essai de blister 82
3 Description du dispositif d'essai *blister* **83**
4 Essai de faisabilité du *Pressurized blister test* **88**
5 Étude de l'essai de blister contraint **91**
5.1 Analyse du *Constrained blister test* 91
5.2 Comparaison de l'essai de blister avec l'essai DCB 98
6 Conclusion **101**

Résumé

Le chapitre 3 porte sur la conception d'un essai de blister confiné et décrit la méthodologie mise en place pour analyser les données expérimentales. Dans un premier temps un état de l'art est proposé afin de présenter les différents essais de blister qui existent et les différents domaines dans lesquels ces essais sont utilisés. Il discute également du montage fabriqué ainsi que des essais de faisabilité qui ont été réalisés dans un premier temps dans une configuration plus classique sans confinement sur adhésif SAF 30 MIB© et adhésif SW EC-2216©. L'essai de blister confiné est ensuite mis en œuvre sur ces même adhésifs. Ces différents essais de blister sont par la suite comparés aux résultats des essais DCB présenté dans le chapitre 2.

1 Introduction

Les essais de blister appartiennent, parmi les tests d'adhésion, à la famille des essais de fissuration. L'analyse de ces tests mobilise les mêmes outils, c'est-à-dire un bilan énergétique pour déterminer le taux de restitution d'énergie et des analyses plus locales pour déterminer la mixité modale décrivant le type de sollicitation appliquée. Suivant le type d'essai réalisé, les données nécessaires à l'analyse ne seront pas les mêmes. Certains essais nécessitent de connaître les caractéristiques mécaniques de l'adhésif, tandis que pour d'autres, seuls les paramètres d'essais permettront de déterminer le taux de restitution d'énergie critique qui pilote l'extention de la décohésion.

2 Historique du test de blister

A la différence des essais DCB et de pull-off décrits dans le chapitre précédent, l'adhésif se présente dans un test de « blister » sous la forme d'un film libre, d'un revêtement plan déposé sur un unique substrat. Dans les autres tests, usuellement utilisés pour caractériser le comportement mécanique de joints collés et d'assemblages collés structuraux, l'adhésif se présente sous la forme d'une couche emprisonnée entre deux substrats sur lesquels sont appliquées les sollicitations mécaniques. L'adhésif assure dès lors la transmission des flux d'efforts entre ces deux éléments. Un premier protocole de test de type « blister » a été proposé par H. Dannenberg en 1961 [138] pour mesurer l'adhésion de revêtements organiques épais. Du mercure était injecté sous le film à l'interface entre film et substrat de façon à produire une décohésion entre ces deux éléments. Une rainure usinée dans une contreplaque permettait de diriger le décollement dans une unique direction. C'est en 1969 que Williams [139–141] a introduit un test de blister circulaire sous pression (voir figure 3.2.1). Cette configuration a été employée pour mesurer l'énergie de fissuration de différents systèmes adhésifs tels que les peintures, rubans adhésifs sensibles à la pression [142], les élastomères [143], plaques collées [144] et bien d'autres type de revêtements (gel-coat, céramiques,...) [145].

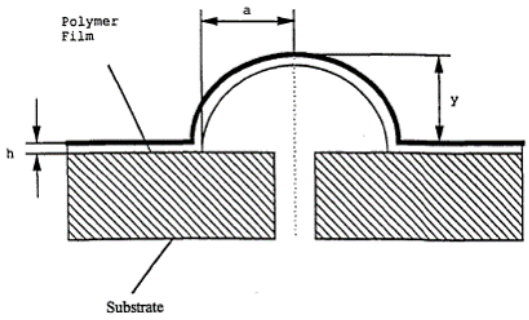


FIGURE *3.2.1* – ***Pressurized blister test [146]***

Un test de blister, a pour objet de caractériser l'adhérence entre un revêtement et son substrat dans une configuration la plus souvent plane. Une sollicitation est appliquée sous la surface du revêtement, le substrat étant bloqué, pour forcer la décohésion entre ces deux éléments. Ainsi que décrit plus loin, l'effort est appliqué en injectant un fluide sous pression en face arrière ou en soulevant le revêtement en appuyant un axe. Au cours de l'essai le revêtement reste intègre de sorte qu'on ne peut le tenir avec un outillage ainsi que pour les essais de pelage plus conventionnels. Les résultats du test sont donnés sous la forme d'une évolution pression/volume ou effort/déplacement à partir desquels un bilan d'énergie peut être établi permettant la détermination du taux de restitution d'énergie critique qui pilote la décohésion du revêtement. Cet essai de blister semble particulièrement intéressant dans le contexte d'étude de vieillissement car il offre un accès unilatéral à l'adhésif contrairement à d'autres essais plus communs pour lesquels il se trouve emprisonné entre deux substrats. Ceci permet de réduire le temps nécessaire au espèces de diffuser au sein de l'adhésif et d'atteindre l'interface. La diffusion est également plus uniforme.

De nombreuses variantes de ces tests ont été proposées depuis la première version proposée par Dannenberg et qui diffèrent par le mode de sollicitation employé, la géométrie des éprouvettes testées ou encore par la présence ou non de dispositifs de confinement. Les principales configurations sont listées ci-après.

2.1 *Pressurized blister test*

Lors de cet essai, l'éprouvette se présente généralement sous la forme d'un disque d'épaisseur constant et recouvert d'un revêtement d'épaisseur également constant. Un perçage central est réalisé sur le substrat sous le revêtement afin d'injecter un fluide sous pression qui soulève le revêtement et sollicite l'interface. Durant cet essai, la pression n'est pas constante. Celle-ci augmente en phase d'initiation puis diminue progressivement au fur et à mesure de l'avancée de la fissure. Ce test est difficile à mettre en œuvre lorsque l'adhésion entre revêtement et substrat est importante. En effet, dans ce cas, une fissuration du revêtement est observée, ce qui conduit à une fuite du liquide et interrompt l'expérience.

Les modèles analytiques utilisés pour analyser cet essai modélisent le revêtement comme une membrane ou une plaque élastique soumise à une pression uniforme et encastrée aux bords. De ce fait deux modèles existent et sont présentés ci-dessous.

2.1.1 Modèle membranaire

Il a été montré par Hencky [147] puis repris par Hinkley [148], que lors du gonflement d'une membrane circulaire fine élastique le volume **V** et la flèche au centre **w** valent :

$$V = C_1.\pi.a^2.w \tag{3.1}$$

$$w = C_2.(\frac{p.a^4}{E.h})^{\frac{1}{3}} \tag{3.2}$$

Avec **a** le rayon de la membrane (longueur de fissure), **h** l'épaisseur de la membrane, **E** le module de Young, **p** la pression, et C_1 et C_2 des coefficients dépendant de la valeur du coefficient de Poisson. Hencky a obtenu une valeur C_1=**0,518** et C_2=**0,662** pour un coefficient de Poisson ν=**0,3**.

On suppose que la variation du travail $\Delta W = P\Delta V$ (ΔV : variation du volume), nécessaire au décollement de la membrane équivaut à la somme de ΔW_1, l'énergie nécessaire à la décohésion entrainant une augmentation du rayon d'une petite quantité Δa et de ΔW_2, l'énergie élastique stockée dans la membrane.

$$\Delta = \Delta W_1 + \Delta W_2 \tag{3.3}$$

$$\Delta W_1 = 2\pi.a.G.\Delta a \tag{3.4}$$

$$\Delta W = p.(\frac{\partial V}{\partial a})\Delta a = \frac{10.p.V}{3.a}\Delta a \tag{3.5}$$

$$\Delta W_2 = \frac{\Delta W}{4} \tag{3.6}$$

En remplaçant les équations 3.4, 3.5 et 3.6 dans l'équation 3.3, le taux de restitution d'énergie **G** obtenu équivaut à :

$$G = \frac{0.398.p.V}{a^2} \tag{3.7}$$

$$G = 0.649.p.w \tag{3.8}$$

En en substituant l'équation 3.2 dans l'équation 3.8, on obtient finalement :

$$G = (\frac{p^4.a^4}{17,4.E.h})^{\frac{1}{3}} \tag{3.9}$$

2.1.2 Modèle plaque

Un même bilan énergétique est effectué lorsque le revêtement est modélisé comme une plaque circulaire. Le travail fourni pour introduire le fluide sous pression est, d'une part, stocké sous forme d'énergie potentielle de déformation des substrats et, d'autre part, dissipé pour propager la décohésion. L'énergie de déformation élastique stockée dans le revêtement avec une relation linéaire entre la charge **p** et la flèche **w**, est calculée à partir du théorème de Clapeyron [149] :

$$\pi \int_0^a p_0.\partial w(r).r.dr = \partial(G\pi a^2) \tag{3.10}$$

Avec **a** la longueur de fissure et **G** le taux des restitution d'énergie.

Considérant que la décohésion du revêtement est circulaire, la flèche au centre d'une plaque de rayon a, soumise à une pression uniforme et encastrée sur son bord est égale à :

$$w(r) = \frac{p_0}{64D}.(a^2 - r^2)^2 \tag{3.11}$$

Où D est la rigidité en flexion et vaut :

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \tag{3.12}$$

A partir des équations 3.10, 3.11 et 3.12, on peut en déduire la valeur du taux de restitution d'énergie qui caractérise l'intensité de la sollicitation qui conduit à la décohésion revêtement / substrat :

$$G = \frac{3.p^2.(1-\nu^2).a^4}{32.E.h^3} \tag{3.13}$$

2.2 *Shaft-loaded blister test*

Le *Shaft-Loaded blister test* (voir figure 3.2.3) a été proposé une première fois par Malyshev en 1965 [150] puis repris par Kai-Tak Wan et Yiu-Wing Mai en 1996 [151]. Dans cette configuration, un axe vient pousser le revêtement en face arrière pour décoller le revêtement plutôt qu'en utilisant un fluide sous pression [152–159].

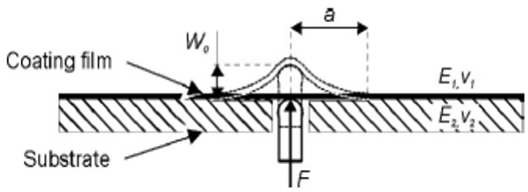


FIGURE *3.2.2* – ***Shaft-loaded blister test***

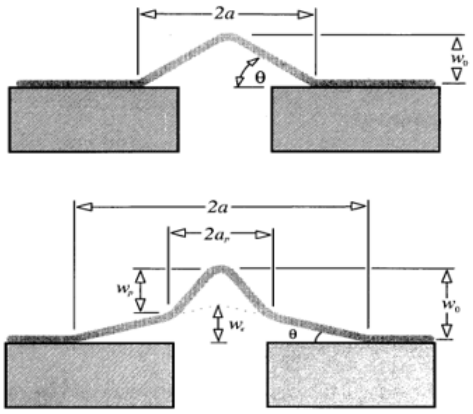


FIGURE *3.2.3* – ***Géométrie approximative du revêtement lors du chargement [151, 157]***

Le Shaft-Loaded blister test permet généralement une propagation plus stable de la fissure que dans le cas d'un chargement de type pression. Cependant, lors de ce test, une zone de plastification peut être observée au niveau de la zone de contact entre le poinçon et le revêtement, où les contraintes sont importantes.

Le même type de bilan énergétique présenté ci-dessous est utilisé pour analyser les tests shaft-loaded blister [151]. La complaisance du revêtement est donnée par la relation :

$$Pa^2 = (\frac{\pi Eh}{4}).w_0^3 \tag{3.14}$$

Avec **P** la charge appliquée, **a** la longueur de fissure, **E** et **h** le module de Young et l'épaisseur du revêtement et w_0 la flèche au centre du revêtement.

On suppose ici que le revêtement subit un étirement élastique dans les directions radiales et tangentielles mais aucune flexion. De plus, le chargement appliqué est assimilé à une force ponctuelle et l'angle entre l'adhésif et le substrat ne doit pas être trop important (inférieur à 25^o) [151].

A partir de ces trois hypothèses et de l'équation 3.14, on en déduit l'expression suivante du taux de restitution d'énergie :

$$G = \frac{Eh}{16}.(\frac{w_0}{a})^4 \tag{3.15}$$

2.3 *Island blister test*

Dans la configuration de type "*island blister test*" (voir figure 3.2.4) [160, 161], l'adhésion entre revêtement et substrat s'établit sur une surface circulaire autour de laquelle une rainure circulaire est réalisée pour injecter la pression. Le blister initial prend donc la forme d'un anneau. Cette configuration est adaptée aux systèmes présentant une forte adhérence et permet de mesurer le taux de restitution d'énergie critique en appliquant une pression faible. Lors de l'essai, le front de décollement est réduit à une petite longueur ce qui implique une augmentation de la complaisance et par conséquent du taux de restitution d'énergie. Le taux de restitution d'énergie augmente sans limite car la surface diminue [162].

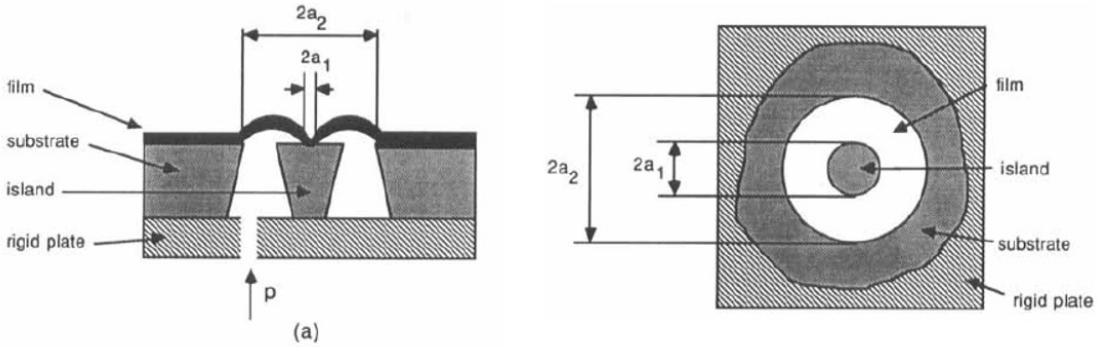


FIGURE *3.2.4* – ***Vue en coupe et vue du dessus de l'island blister test [160]***

Pour calculer le taux d'énergie critique dans cette configuration de test, Allen [160] utilise un modèle utilisant la minimisation de l'énergie combiné à la mécanique de la

rupture linéaire élastique. A partir de là, on obtient une relation entre l'aire centrale (voir figure 3.2.4) sur laquelle l'adhésif est collé, la pression critique p_c permettant l'amorçage du décollement et la contrainte résiduelle au centre σ_0.

$$G = \frac{p_c^2.a_1^2}{32.\sigma.h_0}.f(\beta) \tag{3.16}$$

Où **h** est l'épaisseur du revêtement, β le ratio a_2/a_1, avec a_1 le rayon de la surface collée, a_2 le rayon du revêtement non collé et $f(\beta)$ une fonction donnée par :

$$f(\beta) = [\frac{\beta^2 - 1}{ln(\beta)} - 2]^2 \tag{3.17}$$

Une fois le film décollé au centre, la membrane forme un dôme et la contrainte résiduelle (comportement force/déplacement dominé par σ_0 [160]) peut être calculée in-situ en mesurant les caractéristiques de l'adhésif et la flèche au centre du revêtement. L'équation mettant en relation le module de Young **E** de l'adhésif, la contrainte résiduelle σ_0, la demie longueur du côté de la plaque **a**, l'épaisseur **e**, la pression **p** au cours de l'essai et **w** la flèche, est :

$$(\frac{E.h}{a^4}).w^3 + (\frac{1,66.h.\sigma_0}{a^2}) = 0,57p \tag{3.18}$$

2.4 *Peninsula blister test*

Le *peninsula blister test* (voir figure 3.2.5) est une version alternative du précédent. Le revêtement adhère ici sur une surface rectangulaire (cf. « péninsule ») entourée de deux rainures dans lesquelles est injecté le fluide sous pression. Le décollement du revêtement se produit progressivement le long de cette surface rectangulaire. (cf. Dillard en 1991 [162] et Bao en 1992 [163]). Il permet l'installation d'un taux de restitution d'énergie élevé mais qui n'augmente pas sans limite au contraire de l'essai proposé par Allen. Il permet de mieux contrôler la propagation de la fissure. Comme on peut le voir sur la figure 3.2.5, la propagation de la décohésion est unidirectionnelle et parallèle aux rainures. De ce fait, le décollement est progressif, et la déformation du revêtement est identique en tout point de la propagation.

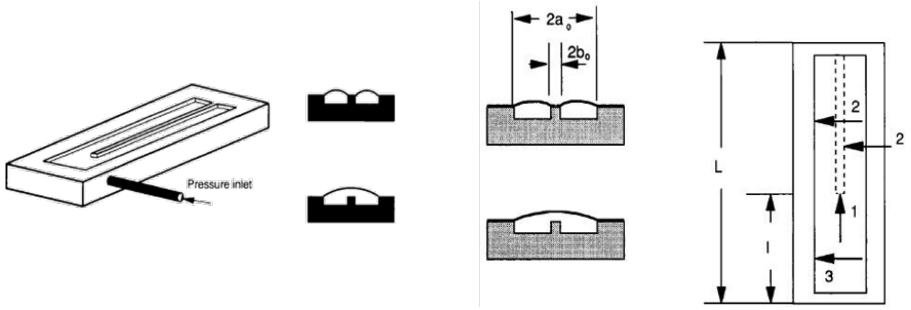


FIGURE *3.2.5* – ***Peninsula blister test [162]***

Pour calculer le taux d'énergie de fissuration G, Dillard [162] assimile le revêtement à une plaque soumise à une pression uniforme dont il calcule la complaisance.

$$G = \frac{1}{2}.p^2.\frac{\partial C}{\partial A} \tag{3.19}$$

Avec **p** la pression appliquée, **C** la complaisance du système, et **A** la nouvelle surface créée.

Comme on peut le voir sur la figure 3.2.5, on constate qu'il y a 3 zones pour lesquelles on peut calculer un G_i avec **i** la zone pour lequel il est calculé. Il y en a deux au niveau de la péninsule et une troisième proche de la partie non collée.

A partir de l'équation 3.19, l'expression suivante est obtenue pour calculer le taux de restitution d'énergie :

$$G_2 = \frac{p^2.(a_0 - b_0)^4}{288D} \tag{3.20}$$

Si b_0 est vraiment très petit par rapport à a_0 on obtient :

$$G_2 = \frac{p^2.(a_0)^4}{288D} \tag{3.21}$$

$$G_3 = \frac{p^2.(a_0)^4}{18D} \tag{3.22}$$

On constate donc que G_3 est 16 fois moins élevé que G_2 dans le cas où l'on a un b_0 très faible.

Pour calculer le taux de restitution d'énergie lorsque la décohésion se propage le long de la péninsule, il faut prendre en compte la complaisance de la section collée et de celle de la section décollée. On obtient alors :

$$G_1 = \frac{p^2}{1440D.b_0}.[16b_0^5 - (a_0 - b_0)^5] \tag{3.23}$$

Avec **D** est la rigidité en flexion, b_0 la demi largeur de la « péninsule », a_0 la demi largeur du revêtement (voir figure 3.2.5).

2.5 *Constrained blister test*

Le *constrained blister test* (voir figure 3.2.6) [146, 164, 165] est préconisé pour les adhésions fortes pour lesquelles on peut observer dans les autres configurations une rupture du film plutôt qu'une décohésion film/substrat. Afin d'empêcher la rupture du film, une contre plaque rigide est placée au-dessus du revêtement à distance fixe pour limiter la déformation du revêtement et empêcher sa rupture. Ce test fut étudié par Lai en 1988 [166] puis utilisé par Williams en 1997 [167] et Parsons en 1998 [168].

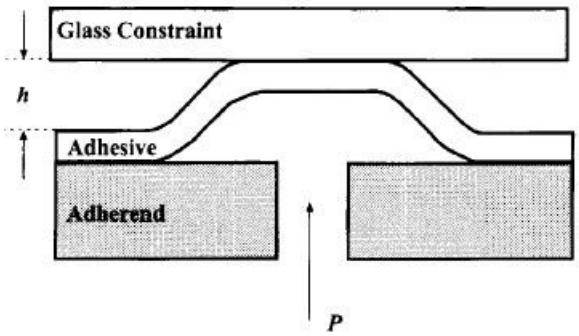


FIGURE *3.2.6* – ***Constrained blister test [168]***

Lors de ce test, la pression injectée reste constante lors de la propagation de la décohésion grâce à la contre plaque disposée au-dessus du revêtement. Une fois l'adhésif en contact avec la paroi de la plaque, on limite les risques de fissuration du revêtement et on force la décohésion à se propager parallèlement à l'interface revêtement / substrat plutôt qu'à travers le revêtement. Un des paramètres le plus important de ce test est la distance entre la plaque et l'adhésif. En effet, plus la distance entre les deux sera importante, plus le gonflement risque d'être instable du fait d'une concentration de contraintes au niveau de la pointe de fissure. On évite généralement d'utiliser pour ce paramètre une valeur supérieure à l'épaisseur du film.

L'analyse de cet essai repose sur le bilan énergétique suivant [168] :

$$\Delta = G_c.\Delta A = p.\Delta V \tag{3.24}$$

$$G_c = p.\frac{\Delta V}{\Delta A} \tag{3.25}$$

Où ΔW est la variation du travail apporté, G_C le taux de restitution d'énergie critique, ΔA la variation de surface créée, **p** la pression appliquée, ΔV la variation du volume sous le revêtement.

De ce fait, la connaissance des caractéristiques mécaniques de l'adhésif n'est pas nécessaire, contrairement aux essais précédemment présentés, pour déduire un taux de restitution d'énergie. L'analyse du constrained blister test est présentée plus en détails dans la section 5.1.1.

2.6 Choix de l'essai de blister

Parmi l'ensemble des essais présentés, c'est le *constrained blister test* qui a été choisi pour la caractérisation de l'adhérence d'un adhésif structural. En effet, en présence d'adhésif structural, une rupture cohésive est attendue associée à des taux de restitution d'énergie critique élevées. Cet essai permet, grâce à la présence de la plaque de confinement de forcer la propagation de la décohésion le long de l'interface adhésif/substrat et de limiter

l'occurrence de rupture du revêtement qui empêchent la conduite du test. Par ailleurs, cet essai ne nécessite pas de connaissance a priori du comportement de l'adhésif, la seule connaissance de la pression critique provoquant la propagation de la décohésion ainsi que les paramètres géométriques du test suffisent à déterminer le taux de restitution d'énergie critique.

3 Description du dispositif d'essai *blister*

Nous décrivons ci-dessous les choix de conception et technologiques fait pour réaliser notre dispositif d'essai de blister (Plans de montage - voir annexe 4). Ce dispositif est constitué de trois éléments principaux : Le montage mécanique accueillant l'échantillon testé, le circuit hydraulique permettant l'injection du fluide et la mesure de la pression, l'instrumentation complémentaire utilisée pour suivre la formation du blister et la propagation de la décohésion. Le dispositif d'essai est axisymétrique. L'éprouvette d'essai se présente sous la forme d'un disque plat en aluminium 2017A d'épaisseur 5 mm sur lequel est déposé l'adhésif (voir figure 3.3.1). L'adhésif recouvre l'ensemble de la surface d'un diamètre de 78 mm et forme après réticulation un revêtement d'épaisseur constante. Le substrat est percé en son centre de façon à permettre l'injection du fluide sous pression sous le revêtement.

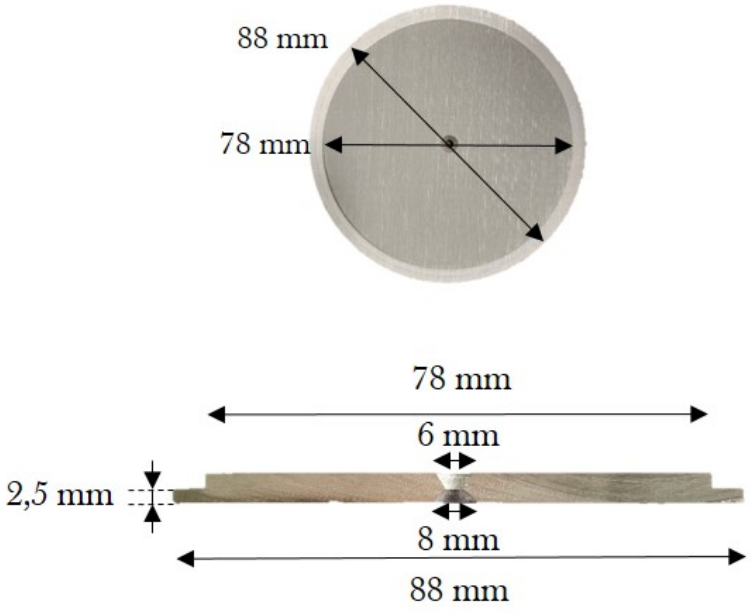


FIGURE *3.3.1* – ***Géométrie de l'éprouvette de blister***

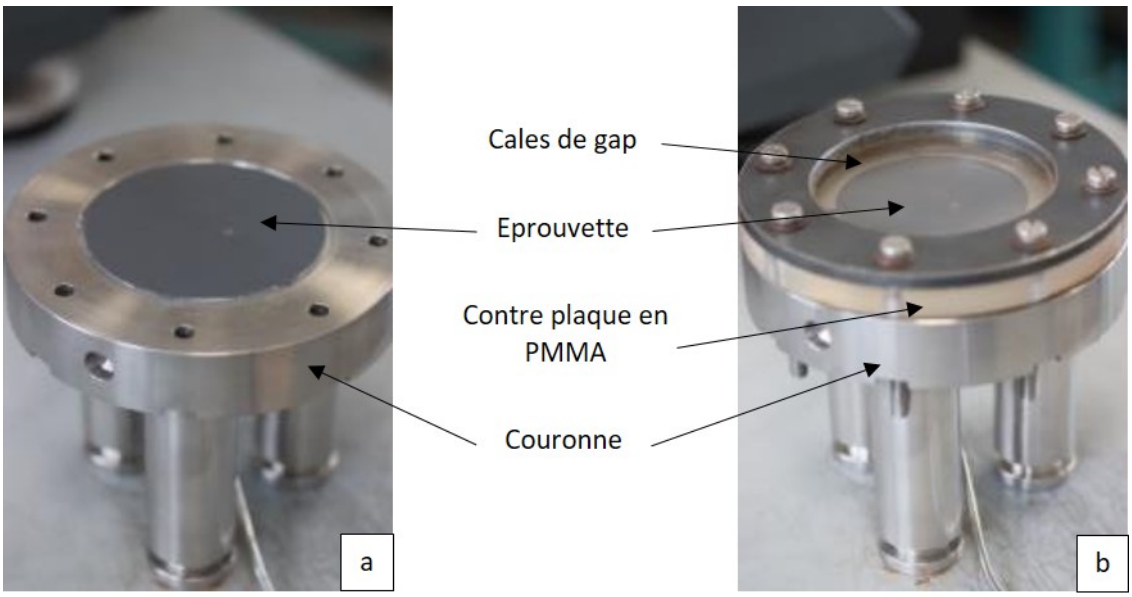


FIGURE *3.3.2* – ***Montage de l'essai de blister. Version pressurized (a) - Version constrained (b)***

L'éprouvette est positionnée sur un support massif sur lequel est installé le circuit hydraulique par lequel transite le fluide injecté au sein de l'éprouvette (voir figure 3.3.2 et 3.3.3). Le montage sur lequel les éprouvettes circulaires sont posées est en acier inoxydable pour éviter la corrosion. Le support permet de centrer le perçage ménagé dans l'éprouvette au droit du point d'injection. Un joint torique est intercalé entre substrat et support pour assurer l'étanchéité de l'ensemble. L'éprouvette une fois positionnée est fixée sur le support au moyen d'une bride circulaire, ajourée en son centre et fixée au moyen de 8 vis. Dans cette configuration, le blister est libre de se développer au risque d'observer une rupture du revêtement en présence d'une adhésion forte.

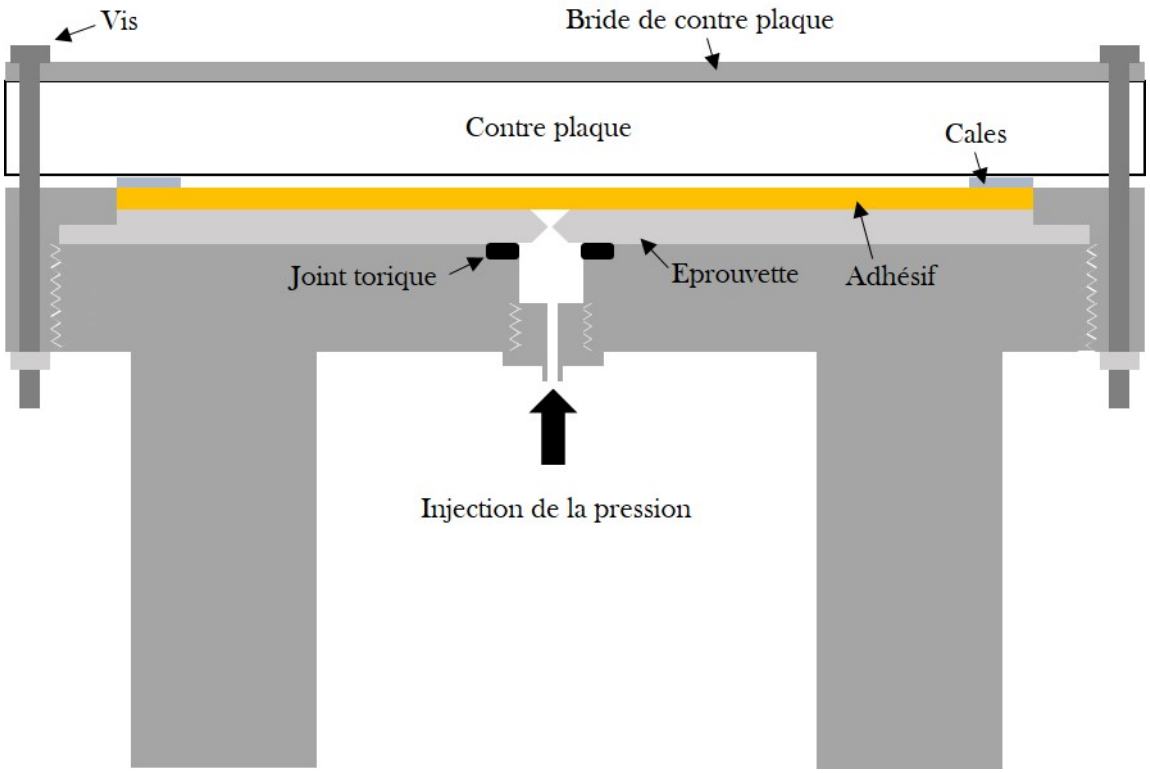


FIGURE *3.3.3* – ***Vue en coupe du montage de blister test (version constrained blister test)***

L'épaisseur de la contre plaque a été validée par éléments finis pour s'assurer que sa déformation en cours d'essai n'engendrait pas de variation significative de la distance entre revêtement et contre plaque. Un joint assure l'étanchéité du système afin qu'il n'y ait pas de perte de pression entre l'éprouvette et le circuit hydraulique. Une contreplaque en PMMA de 15mm d'épaisseur est disposée au-dessus de l'éprouvette. Des cales annulaires sont intercalées entre revêtement et contre plaque et positionnées sur le bord de l'éprouvette pour gérer la distance revêtement/contre plaque.

Le système d'injection de fluide permettant l'application d'une pression hydraulique sous le revêtement est constitué de tube inox haute pression reliant le support d'éprouvette à une seringue inox haute pression (KDS 410). Un té inox permet de piquer sur le circuit un capteur de pression (swagelock, S Model Transducer, 0-250 bar). La seringue est fixée sur un support positionné sur une machine de traction Zwick dotée d'une cellule de force de 10 kN qui permet le pilotage du déplacement du piston et sur laquelle une voie d'acquisition d'une tension analogique permet le relevé de la pression mesurée par le capteur. Afin d'appliquer une pression sous le revêtement de colle, une seringue injecte de l'eau à l'aide d'une machine de traction. Sur le circuit hydraulique qui suit, une vanne de purge, et un capteur de pression de 250 Bars sont disposés (voir figure 3.3.4).

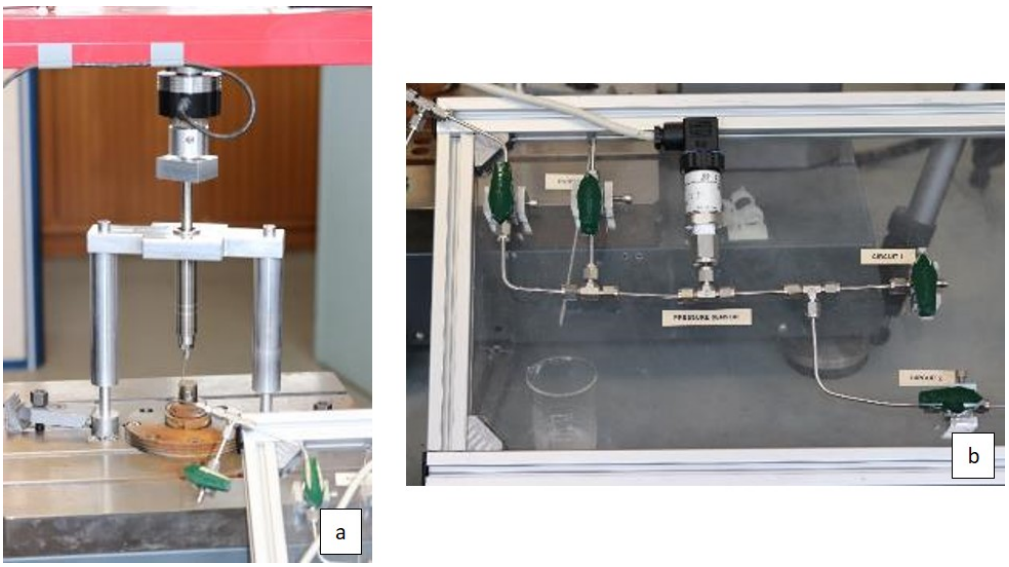


FIGURE *3.3.4* – ***Présentation du système d'injection de fluide : Seringue montée sur la machine de traction (a) - Circuit hydraulique en amont du montage (b)***

Enfin, un appareil photo CANON 800D doté d'un objectif de 60mm est positionné au-dessus de la contre plaque pour observer la formation du blister et sa propagation. Un éclairage annulaire est placé entre les deux (voir figure 3.3.5) permettant l'obtention d'un éclairage uniforme et de limiter les reflets sur la vitre. Le déclenchement de l'appareil photo est également piloté au moyen de la machine d'essai permettant de synchroniser la mesure du déplacement du piston, l'enregistrement de la pression hydraulique et les prises d'image. Sur la figure 3.3.6 est représenté un schéma de l'ensemble du dispositif.

FIGURE *3.3.5* – ***Appareillage pour la prise d'images***

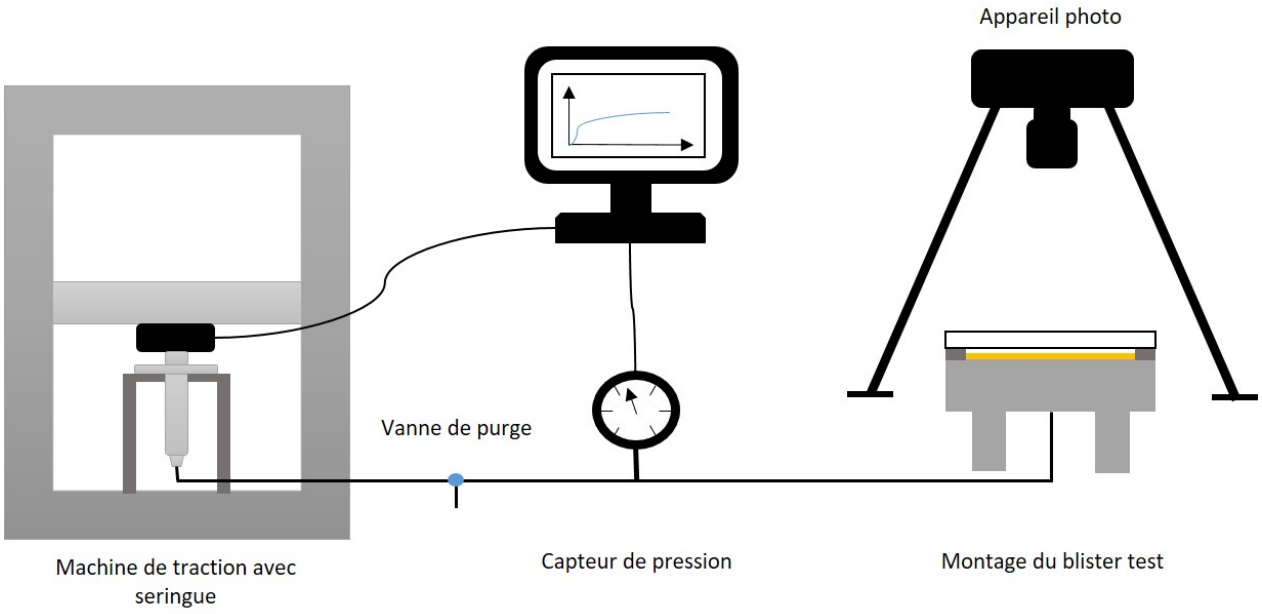


FIGURE *3.3.6* – ***Schéma de l'essai de blister***

Ci-dessous (voir figure 3.3.7) est présentée l'évolution de la pression en fonction du volume typique obtenue durant un essai de blister confiné. La pression est obtenue par l'intermédiaire du capteur de pression, et le volume injecté est déduit de la course du piston imposé par la machine de traction universelle. Nous pouvons mettre en évidence trois phases : **(1)** une augmentation lente de la pression puis, **(2)** une accélération de la pression jusqu'à l'instant où la fissure se propage et **(3)** une phase où la pression se stabilise autour d'une de 2,2 bar.

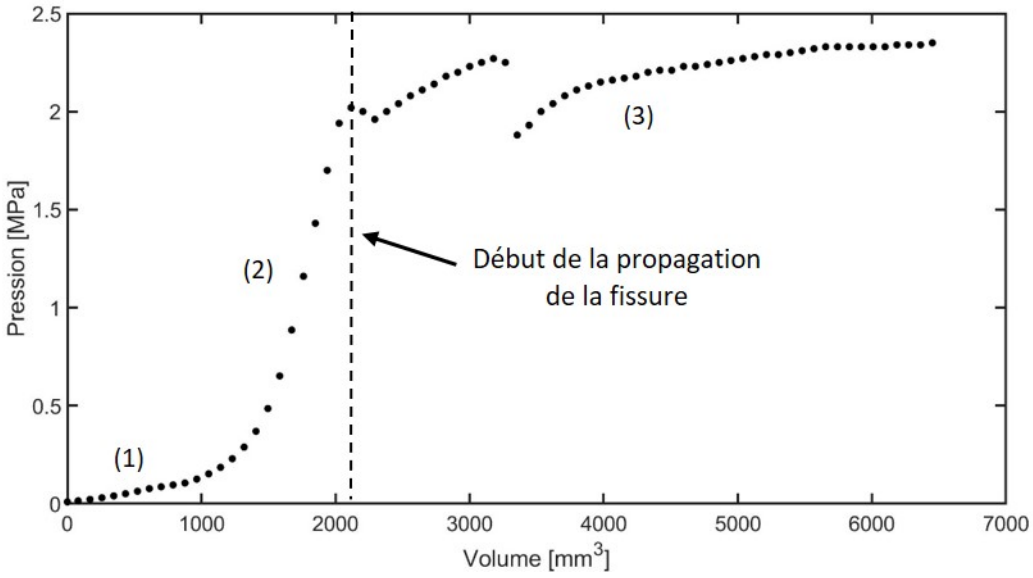


FIGURE *3.3.7* – ***Évolution de la pression en fonction du volume d'eau injecté lors d'un essai de constrained blister test***

Lors de la fabrication des éprouvettes de blister, plusieurs type d'amorce de fissure ont été utilisées. Dans un premier temps, un insert en téflon de 120 µm d'épaisseur était collé au centre du substrat. Cependant, la présence de cet insert induit une différence d'épaisseur de colle avec le reste de l'éprouvette. Par conséquent, l'adhésif est plus susceptible de rompre à la jonction téflon/adhésif en se plastifiant de façon plus importante. Dans un second temps, l'idée de l'utilisation de cire a été envisagée, cependant, les adhésifs sont réticulés à l'aide d'une étuve et la cire finit par fondre. L'insert permettant d'éviter les deux problèmes exposés est un insert de graisse. Elle est appliquée à l'aide d'un tampon circulaire, permettant de déposer une couche de graisse fine et de même dimension sur chaque éprouvette.

4 Essai de faisabilité du *Pressurized blister test*

Les premiers essais de gonflement ont été réalisés sans confinement. Ces essais de faisabilité ont été réalisés dans un premier temps en utilisant un adhésif de type méthacrylate bicomposant, SAF 30 MIB©, fabriqué par la société BOSTIK. Cet adhésif est appliqué avec un pistolet équipé d'une buse mélangeuse. Il ne nécessite pas de traitement de surface important et sa polymérisation se fait à température ambiante en 24 heures. Avant application de la colle, le substrat est d'abord sablé puis dégraissé. L'intérêt de cet adhésif est sa grande déformabilité qui est de l'ordre de **60%** avant rupture (voir tableau 3.4.1) ce qui limite les risques de rupture du revêtement dans cette phase de mise en place et validation de cette configuration expérimentale.

Module de Young E [MPa]	σ_r **[MPa]**	ϵ_f [%]	T_g [^oC]
150-200	10-12	60	80

TABLE 3.4.1 – Caractéristiques mécaniques de l'adhésif SAF 30 MIB (TDS - Annexes 1)

Comme le montre la figure 3.4.1, sans confinement, la décohésion ne se propage pas car le revêtement se fissure au droit de l'amorce de fissure. On peut voir autour de cette amorce de fissure l'apparition de marques blanches qui révèlent la plastification de l'adhésif. Suite à cela, une rupture du film a lieu au travers du revêtement. Lors de l'essai, la pression augmente de manière exponentielle jusqu'à ce que l'insert se décolle avant de chuter brutalement (voir figure 3.4.2). Une fois l'amorce décollée, la pression augmente légèrement jusqu'à rupture du film.

FIGURE *3.4.1* – ***Plastification d'un revêtement d'une épaisseur de 1 mm de SAF 30 MIB après un essai de pressurized blister test***

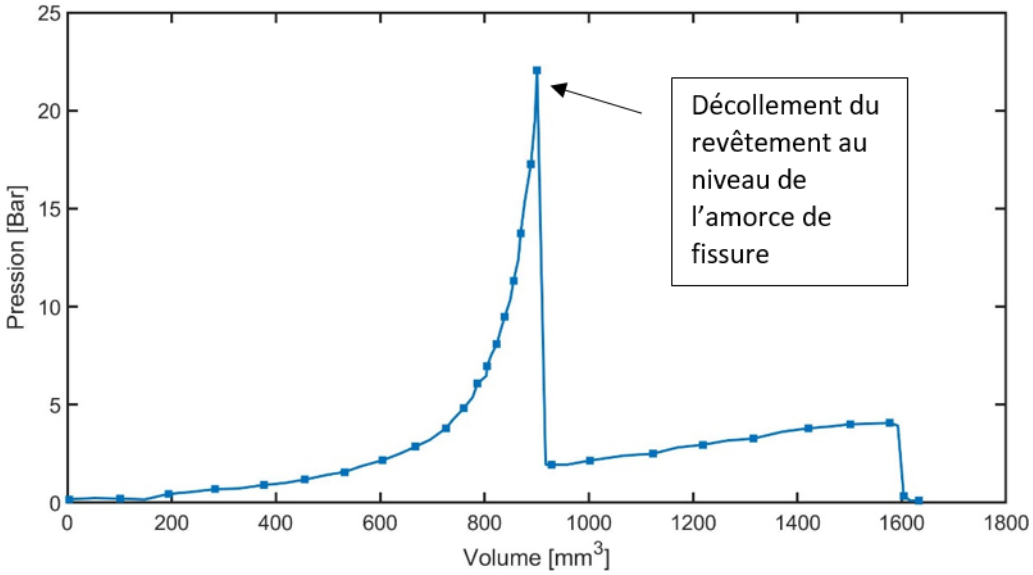


FIGURE *3.4.2* – ***Evolution de la pression suite à un essai de pressurized blister test avec la SAF 30 MIB***

Dans un second temps, les mêmes essais ont été réalisés en utilisant cette fois un adhésif de type SW EC-2216©. Comme pour l'adhésif SAF 30 MIB©, une rupture au travers du revêtement a eu lieu (voir figure 3.4.3). Cet adhésif étant plus résistant à épaisseur équivalente (voir tableau 2.5.1 – chapitre 2), avec une contrainte à rupture de 18 MPa, une faible propagation de fissure a eu lieu comme le montre la figure 3.4.4. En effet, à la suite du décollement de l'amorce de fissure, la pression augmente une seconde fois avant de diminuer.

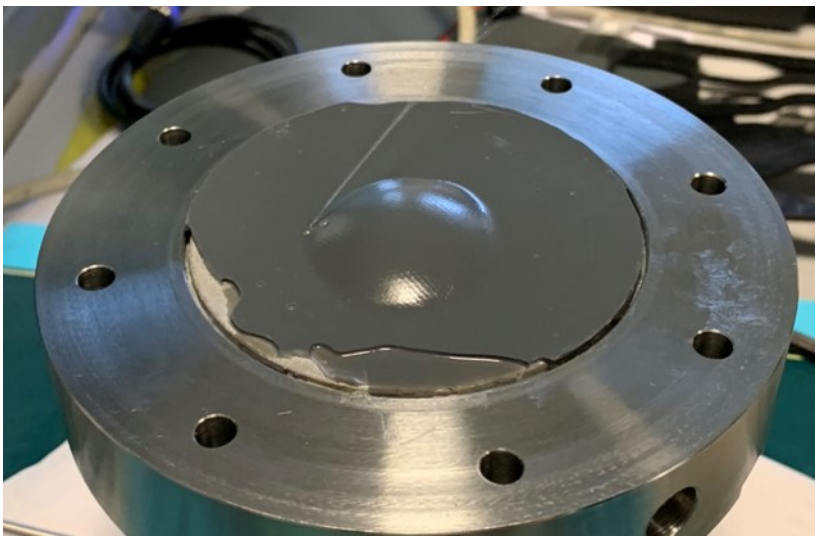


FIGURE *3.4.3* – ***Pressurized blister test avec SW EC-2216***

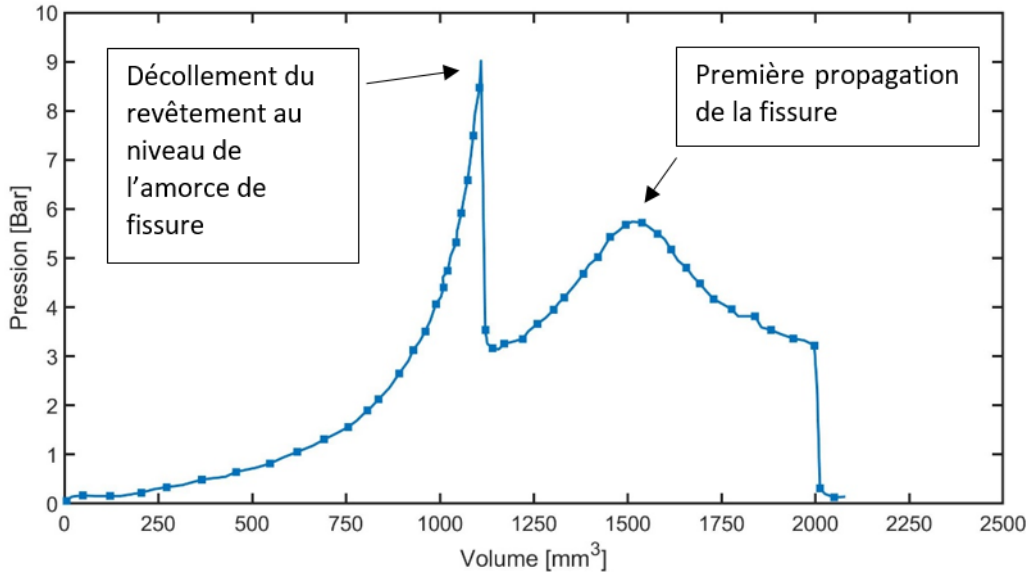


FIGURE *3.4.4* – ***Evolution de la pression suite à un essai de pressurized blister test avec la SW EC-2216***

Une fois les essais effectués en configuration non confinée, il a été décidé de les renouveler après mise en place d'un plaque de confinement pour limiter la déformation de l'adhésif. Comme expliqué précédemment, cet essai permet grâce à la présence de la plaque de confinement de forcer la propagation de la décohésion le long de l'interface adhésif/substrat. Par conséquent l'occurrence de rupture du revêtement qui empêchent la conduite du test est limitée (voir chapitre 4).

5 Étude de l'essai de blister contraint

5.1 Analyse du *Constrained blister test*

Les résultats obtenus lors d'un test de blister se présentent sous la forme d'une évolution déplacement / pression et d'une série d'image à partir desquelles on souhaite caractériser le comportement mécanique / adhésif du revêtement au moyen de grandeurs intrinsèques. On s'intéresse par la suite à l'exploitation de ces données expérimentales en vue de la détermination du taux de restitution d'énergie critique qui pilote les conditions d'avancée de la décohésion. On s'intéresse par la suite au lien entre performances adhésives et propriétés mécaniques de l'adhésif G_c.

5.1.1 Expression du taux de restitution d'énergie

Ainsi que la plupart des tests d'adhésion (pelage, clivage, ...), cet essai permet la détermination du taux de restitution d'énergie critique qui pilote la décohésion de l'interface. La détermination de ce paramètre à partir des données expérimentales résulte d'un bilan énergique en considérant une avancée infinitésimale de la fissure conduisant à la relation :

$$\Delta W = G\Delta A = G_c\Delta A + \Delta U + \Delta Z \tag{3.26}$$

ΔW, correspond au travail produit par le fluide sous pression, ΔA est la surface de la fissure nouvellement crée, ΔU la variation d'énergie potentielle dans le système liée à la déformation élastique du revêtement ou la compressibilité du fluide. Enfin, ΔZ est l'énergie dissipée dans le système par des mécanismes autre que celle due à la seule création de surface (viscosité, frottement, plasticité ...) dans la zone endommagée par la zone décollée (voir figure 3.5.1). En variant la distance entre le revêtement et la contre plaque, ainsi que sur la vitesse de d'application de la pression, on pourra minimiser les variations d'énergies ΔU et ΔZ.

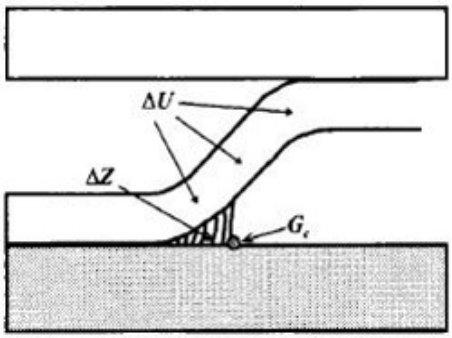


FIGURE *3.5.1* – ***Les variations d'énergies dans le blister contraint (constrained blister test) [168]***

Lors d'un essai de blister confiné, lorsque l'espace entre plaque de confinement et revêtement est faible, la déformation du revêtement reste très limitée de sorte que les termes ΔU et ΔZ sont généralement supposés négligeables. De ce fait, à partir de l'équation 3.26 on peut en déduire que :

$$\Delta W = G_c \Delta A \tag{3.27}$$

En sachant que $W = P\Delta V$, d'où l'équation suivante :

$$\frac{p\Delta V}{\Delta A} = G_c \tag{3.28}$$

Le volume sous le revêtement est déterminé grâce au théorème de Pappus [146, 166] et a pour équation : $V = \pi h(r_d{}^2 - r_d l + \frac{l^2}{3})$

Où r_d correspond au rayon du cercle délimitant la décohésion, et **l** l'épaisseur de l'anneau entre front de fissure et aire de contact revêtement / contre plaque (cf. figure 3.5.2) et **h** la distance appliquée entre le revêtement et la contre plaque.

On peut alors définir un facteur de forme **q** qui dépend de la distance entre la contre plaque et le revêtement **h**, du volume sous le revêtement ΔV et de la surface créée ΔA :

$$q = \frac{1}{h}\frac{\delta V}{\delta A} = (1 - \frac{l}{2r_d}) + (\frac{l}{3r_d})\frac{dl}{dr_d} \approx (1 - \frac{l}{2r_d}) \tag{3.29}$$

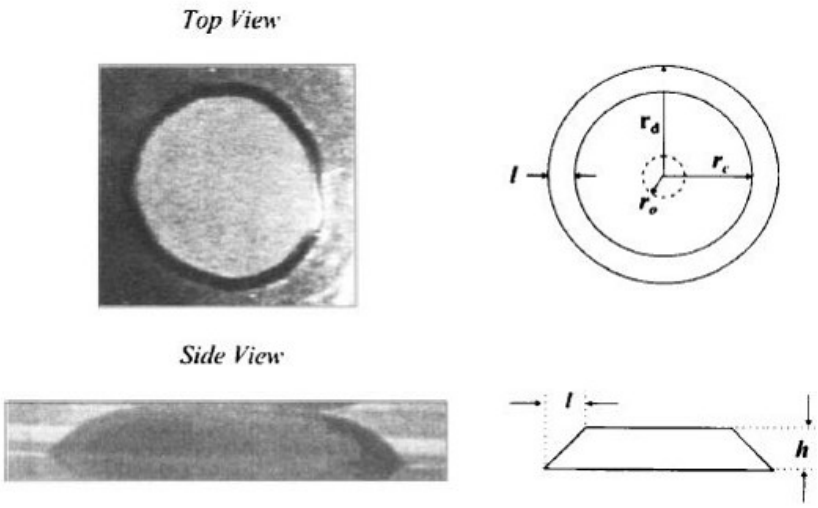


FIGURE *3.5.2* – ***Vue de dessus et vue de côté d'un test de blister et des dimensions servant à calculer le facteur de forme [168]***

Ce facteur de forme, q, est proche de 1 si la distance **l** est très petite devant rd qui évolue lors de la propagation de la fissure. Cependant l'épaisseur de cet anneau est loin d'être négligeable et la fissure se propage sur une distance finie de sorte que le facteur de

forme est généralement compris entre 0,8 et 0,95. En conclusion, une expression simple peut être utilisée pour déterminer le taux de restitution d'énergie critique :

$$G_c = Phq \approx Ph \tag{3.30}$$

P étant la pression, **h** la distance entre l'adhésif et la contre plaque et **q** le facteur de forme.

5.1.2 Analyse d'images de l'essai de blister confiné

L'observation de la formation et du développement du blister durant l'essai est fondamentale pour valider les conditions d'essai et en conséquence l'expression 3.30 permettant la détermination de G_c. La figure 3.5.3 montre les différents stades de développement d'un blister dans le cas d'une éprouvette constituée d'un dépôt de SW EC-2216©, d'une épaisseur de 1mm, et un taux d'injection de fluide de 0,5 mL/min. La contre plaque transparente permet de distinguer le revêtement plaqué sur la contre plaque et le revêtement adhérant sur le substrat. Entre ces deux zones, on distingue une zone de transition de largeur constante telle que décrite sur la figure 3.5.2.

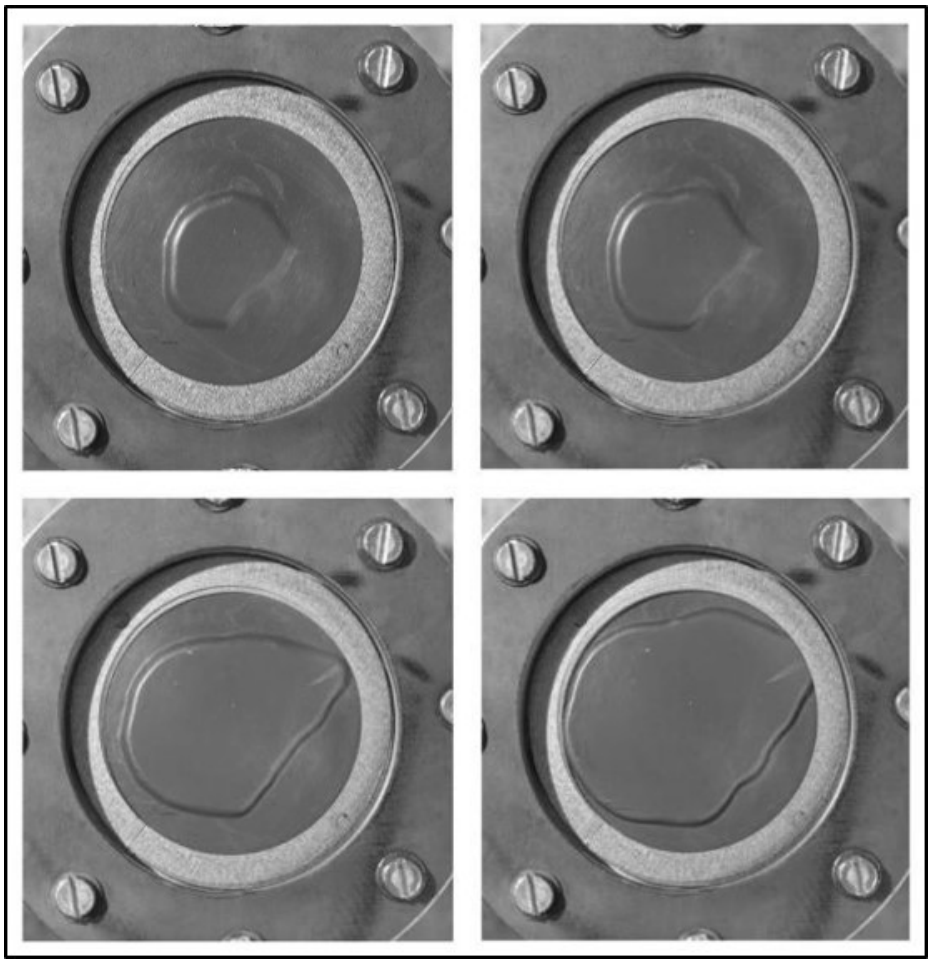


FIGURE *3.5.3* – ***Évolution du gonflement lors d'un essai de blister confiné***

Les images sont ensuite traitées à l'aide du logiciel GIMP comme le montre la figure 3.5.4. En appliquant des filtres (différence gaussienne, inversion des couleurs, luminosité, contraste) et en ajustant le contraste et la luminosité de l'image, la délimitation de la surface en contact avec la contre plaque et la délimitation de la surface décollée apparaissent. A partir de ces images traitées, l'hypothèse d'un cercle parfait est fait, et plusieurs diamètres sont mesurés afin d'en déduire le rayon décollé r_d, le rayon en contact avec la contre plaque r_p et par conséquent la distance l.

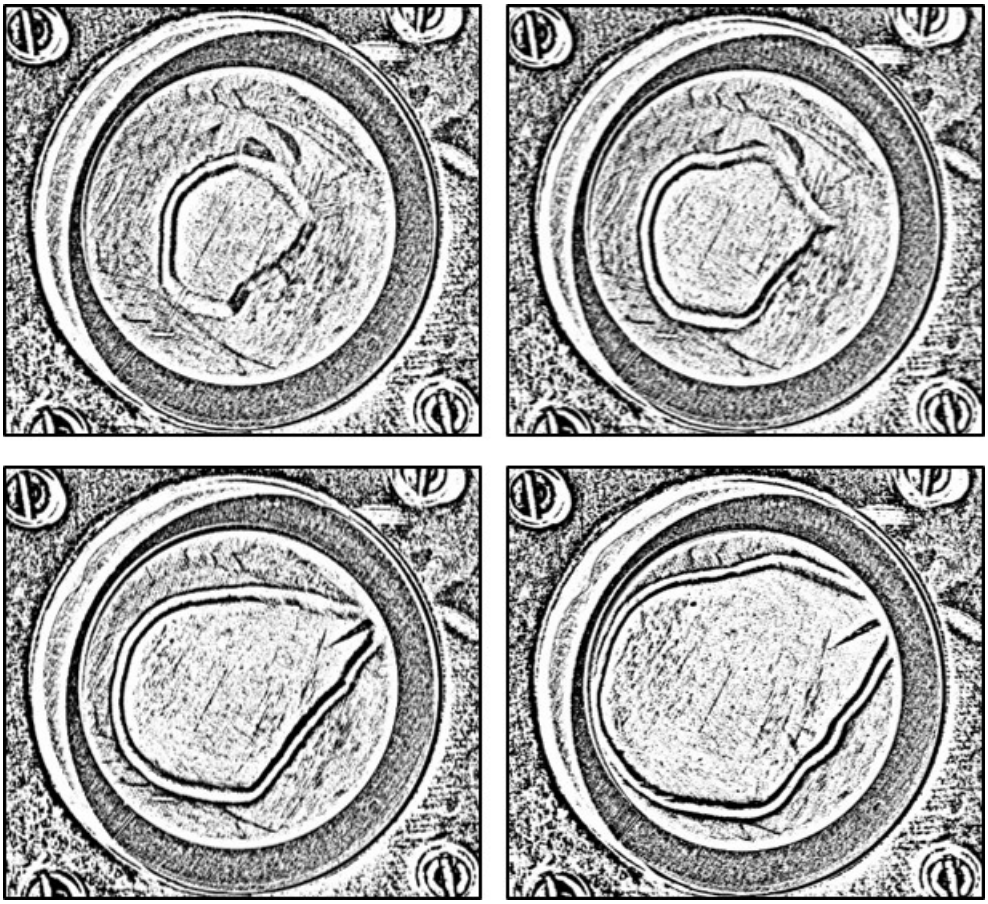


FIGURE *3.5.4* – ***Images traitées par le logiciel GIMP***

Avant le démarrage de la mesure, une image d'un réglet est prise en utilisant le même réglage de l'appareil photo de façon à déterminer la taille réelle du pixel. Les images après traitement sont ensuite analysées au moyen de scripts Matlab pour extraire les deux lignes délimitant respectivement la frontière de la zone de contact revêtement / contre plaque et celle marquant la frontière de la zone non encore fissurée (voir figure 3.5.5). On observe que ces contours ne sont pas réguliers et que la forme du blister n'est pas parfaitement circulaire. Aussi, une optimisation par la méthode des moindres carrés est utilisé pour identifier un cercle moyen. En réalisant cette opération pour toute les images de l'essai on peut tracer l'évolution de ces deux rayons lors du développement de la décohésion 3.5.6. La distance **l** entre les deux cercles, semble stable durant une grande partie de l'essai avant

de diminuer légèrement lors d'une phase ultime précédant la rupture du revêtement. Cette distance est comprise entre 2 et 3 mm durant la propagation de la fissure.

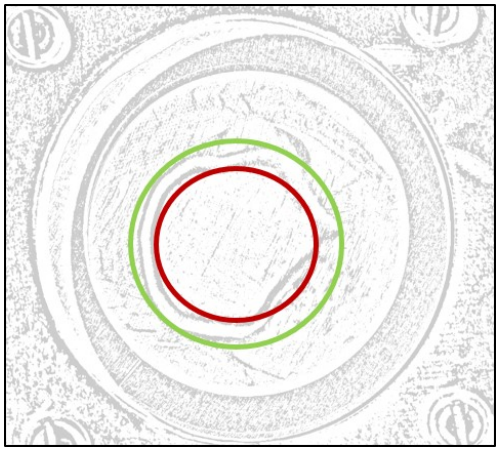


FIGURE *3.5.5* – ***Analyses des images de suivi de la propagation de la fissure - Détection des contours du blister et approximation par un cercle (Images traitées sous Matlab)***

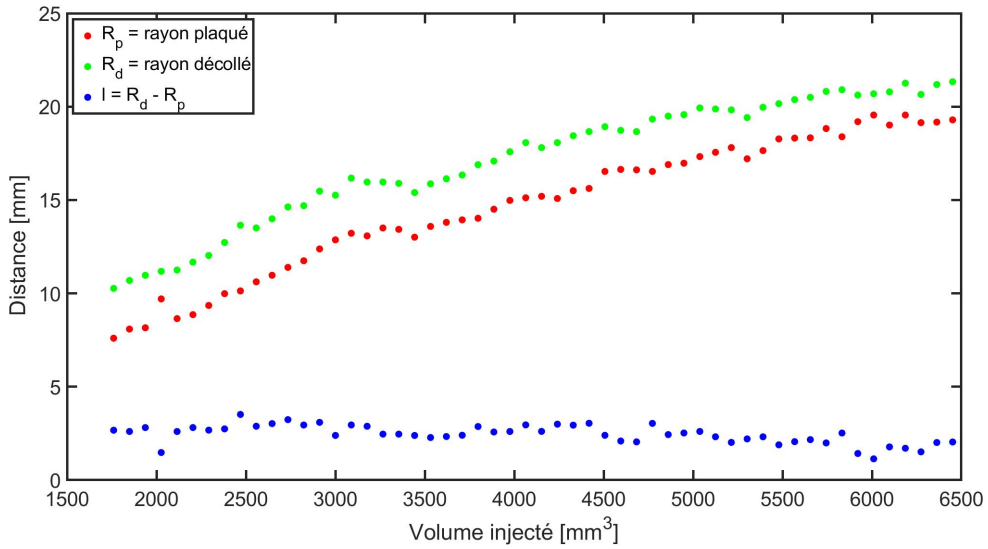


FIGURE *3.5.6* – ***Évolution des rayons R_p et R_d au cours de l'essai de blister confiné en fonction du volume d'eau injecté***

Comme le montre la figure 3.5.7, les rayons évoluent de manière logarithmique : $r = a.ln(t) + b$. Par conséquent, la vitesse de propagation calculée est de la forme : $v_r = a.\frac{1}{t}$. Avec t le temps, r le rayon, v_r la vitesse de propagation et a une constante. L'accroissement du rayon du blister marque la propagation de la décohésion. On observe que la vitesse de propagation de cette dernière est divisée par 3 durant la propagation entre le début et la fin de l'essai. Par ailleurs, on constate que la vitesse de propagation du rayon en contact avec la contre plaque est supérieure à celle du rayon de décohésion (voir figure 3.5.8).

On peut donc en déduire que les frottements entre le revêtement et la contre plaque sont négligeables.

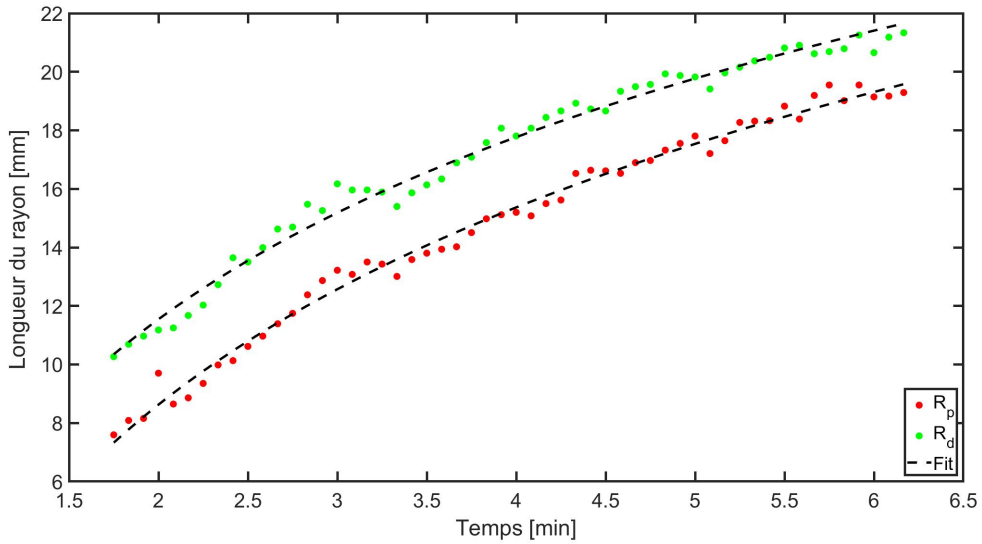


FIGURE *3.5.7* – ***Évolution des rayons R_p et R_d en fonction du temps***

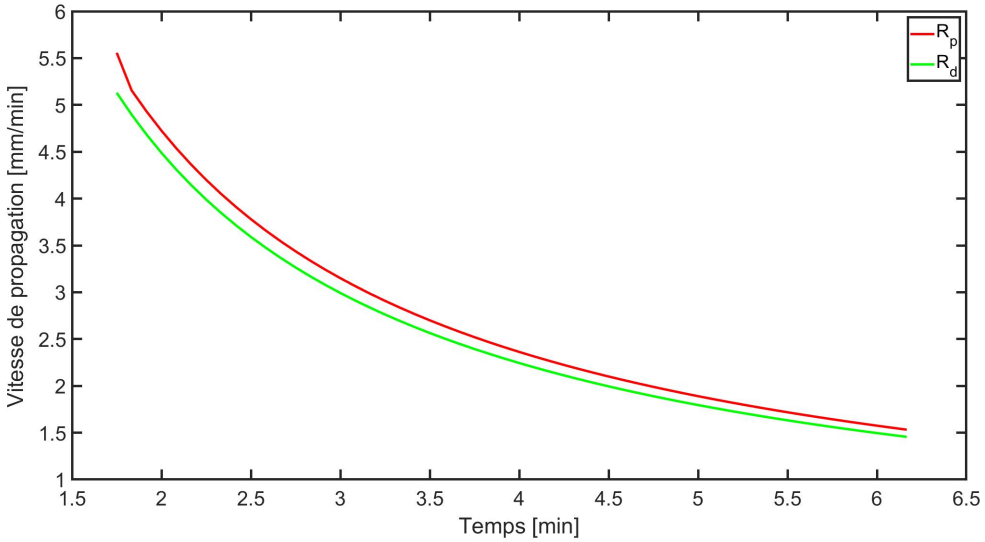


FIGURE *3.5.8* – ***Évolution de vitesse de propagation de la surface plaquée et décollée***

Une première estimation de l'énergie de fissuration peut être effectuée en utilisant la seule mesure de la pression critique lors de la propagation de la fissuration en utilisant l'équation **G=Ph**, et donc en supposant **q=1**. Le suivi vidéo et la détection des périmètres des surfaces fissurées et du revêtement en contact avec la contre plaque permet de quantifier le facteur de forme en utilisant la relation 3.29. A partir des valeurs issues de l'analyse

d'image on obtient des valeurs comprises entre 0,86 et 0,96 (voir figure 3.5.9) conduisant à une correction au cours de l'essai qui est comprise entre **4** et **14%** (voir figure 3.5.10). Le taux de restitution obtenu avant correction est compris entre **1300** et $\mathbf{1600 J/m^2}$ en utilisant la formule G=Ph et en prenant q=1 tout le long de l'essai. Après correction, le taux de restitution d'énergie se situe entre **1200** et $\mathbf{1600 J/m^2}$ en prenant en compte l'évolution du facteur de forme présenté sur la figure 3.5.9.

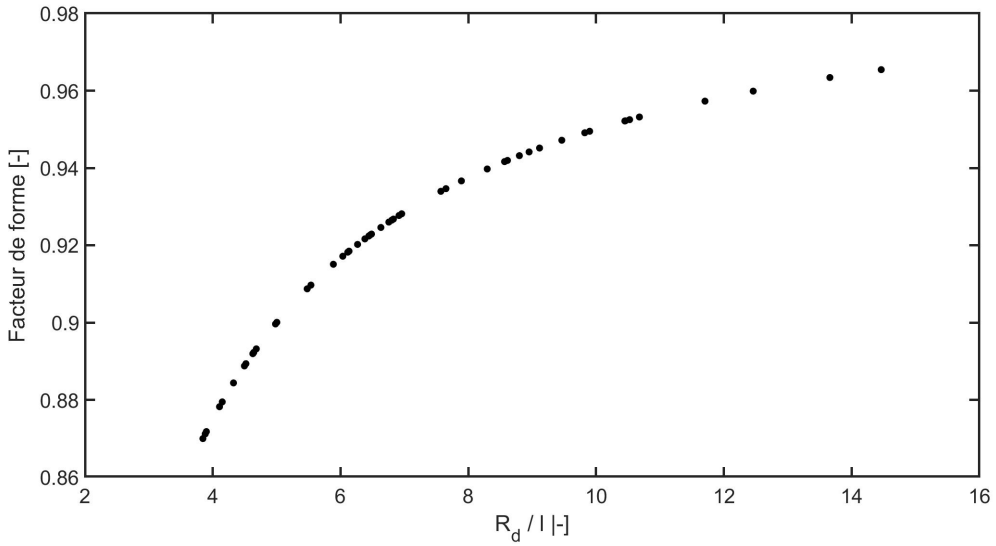


FIGURE *3.5.9* – ***Évolution du facteur de forme q eb fonction du rapport*** $\frac{R_d}{l}$

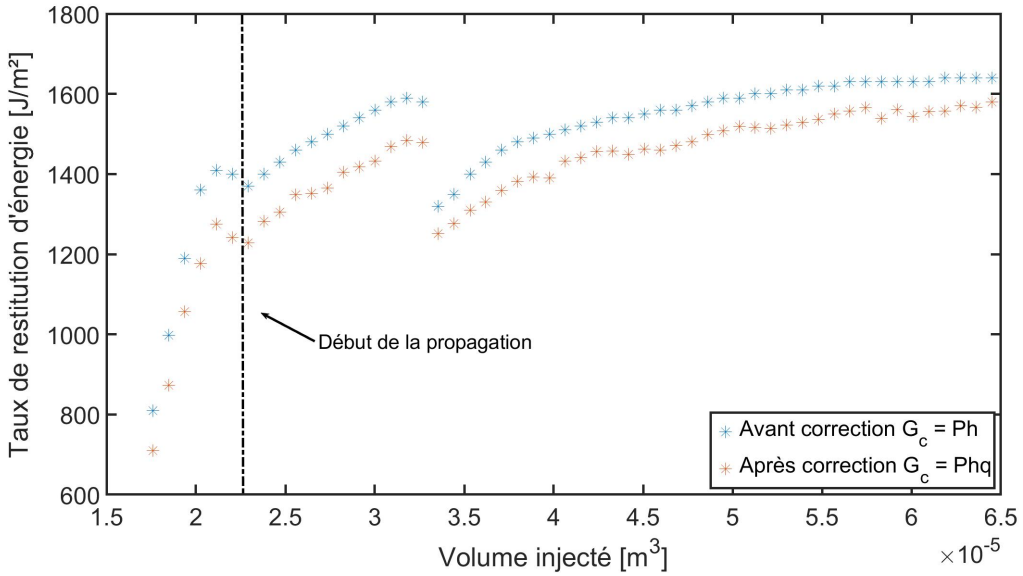


FIGURE *3.5.10* – ***Taux de restitution d'énergie avant et après correction en fonction du volume d'eau injecté***

5.2 Comparaison de l'essai de blister avec l'essai DCB

5.2.1 SW EC-2216©

Dans cette partie, on souhaite comparer la mesure de taux de restitution d'énergie critique effectuée au moyen de l'essai de blister confiné (EBC) présenté ci-dessus à celle effectuée au moyen d'un essai DCB, plus conventionnel pour caractériser les assemblages collés structuraux. Les écarts potentiellement observés devront être analysés au regard des conditions d'essais et de sollicitation différentes de l'adhésif et de l'interface. L'influence des différents paramètres d'essais utilisés pour l'EBC dans le cas de tests réalisés sur adhésif SW EC-2216© sera discuté dans le chapitre 4.

Afin de propager une fissure sur la totalité de la surface de l'éprouvette et viser un taux de restitution d'énergie comparable pour les essais DCB et EBC, un revêtement d'une épaisseur de 1,2 mm est appliqué sur le substrat. Comme pour l'essai DCB, l'épaisseur joue un rôle sur le taux de restitution d'énergie calculé à la suite de l'essai. Plus elle est importante, plus le taux de restitution d'énergie le sera également. L'épaisseur de colle utilisé lors d'un essai EBC est également importante pour la bonne conduite de l'essai. En effet, si l'épaisseur est trop fine, il y a un risque accru de rupture au travers de l'adhésif et non une propagation de la fissure de manière radiale au sein de celui-ci. La vitesse d'injection est de 0,5 mL/min et le rapport entre l'épaisseur d'adhésif e et la distance entre le revêtement et la contre plaque h de 0,5.

Les essais sont analysés en appliquant la méthodologie présenté au paragraphe 5.1.2. Les mesures de pression relevées lors de la propagation de la décohésion ainsi que le suivi du développement du blister permettent de déterminer les taux de restitution d'énergie critiques pour l'ensemble des éprouvettes testées et dont la décohésion a été parallèle à l'interface revêtement / substrat. Le valeur des taux de restitution d'énergie instantanés sont tracés en fonction du volume injecté pour chaque essai. Comme on peut le voir sur la figure 3.5.11, à chaque essai, le taux de restitution d'énergie se stabilise une fois que la propagation de fissure est entamée. Avant cela cette valeur crête, la partie du revêtement au niveau de l'amorce de fissure se gonfle et vient s'appuyer sur la contre plaque. Le taux de restitution d'énergie moyen obtenu lors de ces essais est de l'ordre de $1690\ J/m^2$. Comme présenté dans le chapitre 2 un G_c moyen de $1619\ J/m^2$ (voir figure 3.5.12) est obtenu lors des essais DCB dont la surface a été traitée par laser.

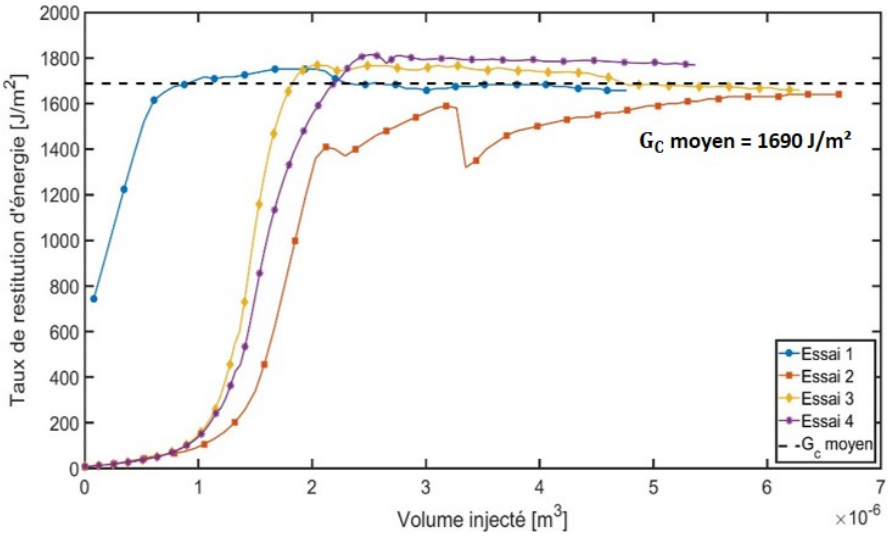


FIGURE *3.5.11* – ***Taux de restitution d'énergie de la SW EC-2216© avec l'essai de blister contraint pour h/e = 0,5 et une vitesse d'injection de 0,5 mL/min***

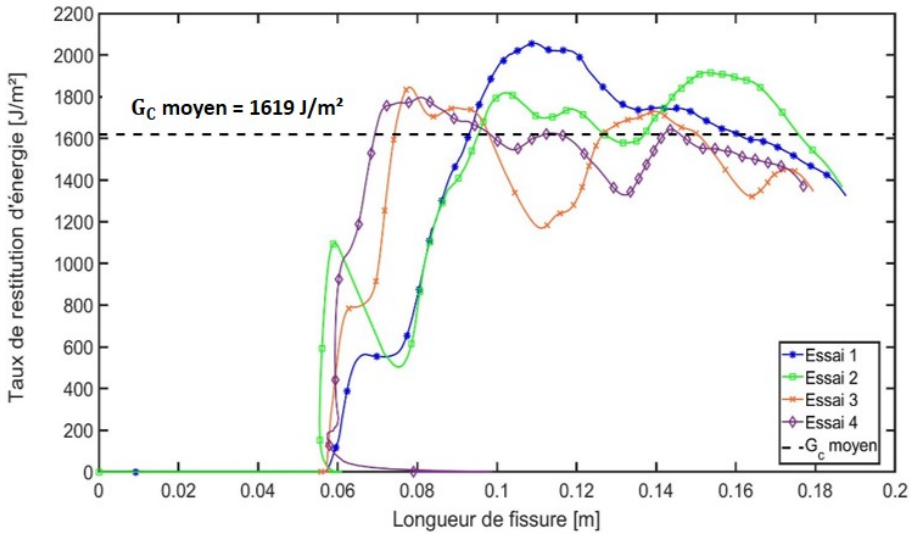


FIGURE *3.5.12* – ***Taux de restitution d'énergie de la SW EC-2216© avec l'essai DCB (traitement de surface laser)***

Bien que la configuration d'essai soit très différente, on observe donc une faible différence entre les G_c mesurées pour ces deux types d'essais. De ce fait, qu'il s'agissent d'un film libre ou d'une couche d'adhésif confiné, l'état mécanique de l'adhésif au voisinnage du front de fissure doit donc rester proche. Lors d'un essai DCB la fissure se propage en mode I uniquement. Le constrained blister test est, quant à lui, un essai de propagation en mode mixte I/II où le mode I prédomine fortement sur le mode II du fait de la présence de la contre plaque. Par ailleurs, pour l'essai DCB, l'adhésif est emprisonné entre deux

substrats rigides ce qui permet de confiner fortement l'adhésif et conduit potentiellement à des contraintes hydrostatiques fortes en comparaison de l'essai de blister. L'adhésif est en effet appliqué tel un revêtement et par conséquent collé sur un seul substrat sa déformation hors plan n'est pas bloquée ce qui allège cet effet de confinement. Une épaisseur d'adhésif beaucoup plus importante que pour l'essai DCB est nécessaire pour favoriser une rupture cohésive sans rupture du revêtement et perte d'étanchéïté. La valeur proche des énergies de rupture globale des éprouvettes DCB et EBC malgré des épaisseurs différentes (EBC : 1,2 mm, DCB : 0,5mm) indique donc que l'énergie dissipée par unité d'épaisseur est plus faible dans le cas de l'EBC, ou autrement dit suggère que la zone dissipative en pointe de fissure est plus petite que l'épaisseur du revêtement pour l'EBC. Ces hypothèses devront cependant être discutées au moyen d'analyses mécaniques et modélisations plus fines.

5.2.2 EA9394©

A la suite des essais réalisés sur adhésif SW EC-2216©, des essais sur adhésif EA9394© ont également été réalisés. Comme il a pu être montré dans le chapitre 2, cet adhésif est beaucoup plus rigide que la SW EC-2216© et par conséquent a une déformation maximale beaucoup moins importante (environ 1%). La figure 3.5.13 représente le résultat de ces essais pour une épaisseur de revêtement déposé de 1,2 mm. Le rapport gap / épaisseur retenu vaut 0,5 et une vitesse d'injection de 0,5 mL/min est utilisée. Lors de ces essais, il n'y a eu aucune propagation de fissure.

En effet, l'adhésif EA9394© étant très fragile, la courbure apparaissant au droit de la préfissure conduit à une rupture immédiate du revêtement et à une perte d'étanchéïté qui ne permet pas la poursuite du test.

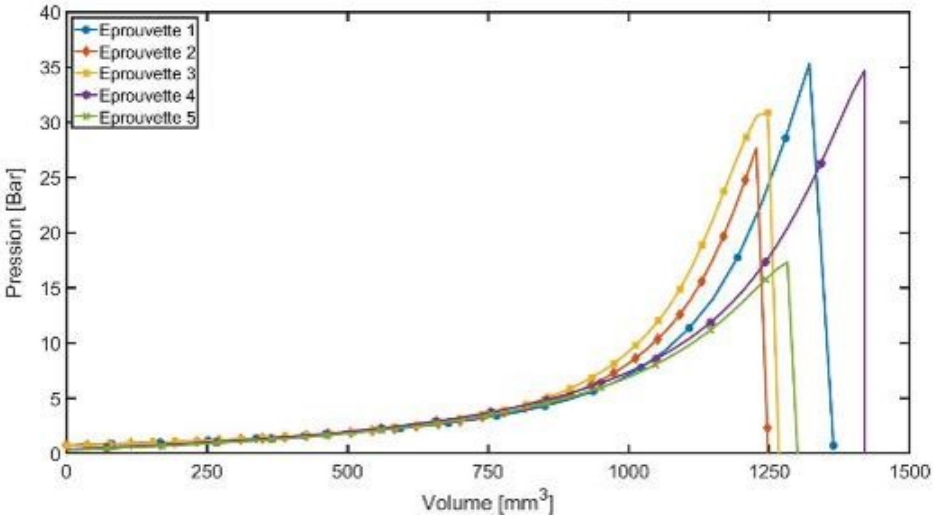


FIGURE *3.5.13* – ***Pression au cours des essais de constrained blister test sur l'EA9394©***

Le constrained blister test est un essai dont la mise en œuvre est difficile pour des adhésifs ou revêtement présentant une adhésion et une rigidité élevée mais un allongement à rupture faible. La figure 3.5.14 montre la fissure apparue à la fin de l'essai. Celle-ci se situe sur le pourtour de la zone où l'adhésif n'est pas collé sur le substrat. C'est avec un adhésif souple ou un revêtement avec une faible force d'adhésion que l'essai EBC peut arriver à son terme concernant le montage utilisé dans notre cas.

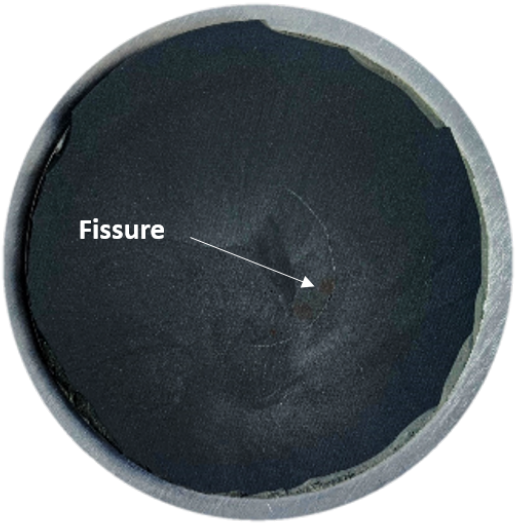


FIGURE *3.5.14* – ***Fissure observée lors des essais de constrained blister test avec l'EA9394©***

6 Conclusion

L'étude du blister confiné sur des adhésifs structuraux a permis de mettre en évidence certaines limites de cet essai peu commun pour tester l'adhésion de colle structurale sur substrat unique. Dans un premier temps, les essais de faisabilité réalisés ont mis en évidence l'importance de l'ajout d'une contre plaque au-dessus de l'adhésif afin de limiter la déformation de celui-ci et de favoriser une rupture du revêtement cohésive proche de l'interface, sinon adhésive. En effet, sans confinement la déformation trop importante des adhésifs a provoqué une fissuration traversant l'épaisseur du revêtement, produisant une perte d'étanchéité et donc l'arrêt du test. En version confinée, et en choisissant des conditions d'essai appropriées, des ruptures cohésives ont pu être obtenues avec l'adhésif SW EC-2216© pour le couple de paramètres suivant : $\frac{h}{e} = 0,5$ et une vitesse d'injection de 0,5 mL/min pour une épaisseur de colle de 1,2 mm. A la suite de ces essais, un taux de restitution d'énergie critique comparable à celui des essais DCB est obtenu. Cependant, la différence entre les états mécaniques des deux essais nécessite une épaisseur de colle beaucoup plus importante pour les essais de blister avec une épaisseur de 1,2 mm, contre 0,5 mm pour les essais DCB. L'adhésif SW EC-2216© étant un adhésif structural souple,

il a été décidé de réaliser des essais avec un adhésif plus rigide qu'est l'EA9394©. Comme on pouvait s'y attendre du fait de la faible déformation de cet adhésif, les essais de blister n'ont pas été concluants. En effet, l'adhésif étant trop rigide, le revêtement a rompu dans l'épaisseur avant qu'une propagation de la décohésion n'ai été observée. La mise en œuvre de cet essai se révèle difficile pour des revêtements rigides / fragiles et présentant une adhésion importante avec le substrat.

A la suite de ces essais, une étude paramétrique a été faite afin de mettre en évidence le rôle du couple de paramètres : $\frac{h}{e}$ – vitesse d'injection sur la pression critique mesurée en phase de propagation. Cette étude sera discutée dans le chapitre qui suit et complétée par des simulations numériques afin d'évaluer le développement potentiel de plasticité dans le revêtement en phase d'amorçage et de propagation. L'étude de l'essai de blister sur des adhésifs structuraux a principalement été pensée dans le cadre d'étude du vieillissement de ces adhésifs et collage. L'accès unilatéral de l'adhésif permet un vieillissement plus rapide que pour des essais plus communs avec lesquels la colle est située entre deux substrats. Cette étude est discutée également dans le chapitre suivant.

Chapitre

4 Sensibilité aux paramètres d'essais et conditions expérimentales

Sommaire

1 Influence des conditions d'essais (taux d'injection de fluide, distance revêtement / contre plaque) **105**

2 Modélisation numérique de l'essai de blister **109**

2.1 Mise en place du modèle 109

2.2 Étude du cas élastique 111

2.3 Étude du cas élastoplastique 113

2.4 Calcul du travail appliqué W = P.V 114

3 Effet du vieillissement sur les éprouvettes de blister **117**

3.1 Comparaison de la gravimétrie et de l'EIS 117

3.2 Essais de blister après immersion 119

3.3 Évolution de l'adhésion et des propriétés mécaniques de l'adhésif 121

3.4 Simulations numériques des essais de blister vieillis 122

4 Conclusion **124**

Résumé

Dans le chapitre précédent, l'utilisation d'un essai de blister confiné a été validée pour caractériser l'adhésion / la cohésion entre un adhésif structural et un substrat métallique. La comparaison des résultats de ce test avec ceux obtenus au moyen d'un essai DCB conduit à une évaluation du taux de restitution d'énergie critique similaire, mais pour des épaisseurs de colle différentes sous forme de revêtement et non de couche entre substrats. Dans ce chapitre, sont discutés les états mécaniques de l'adhésif dans les EBC à travers l'étude de l'influence du paramètre h/e et des vitesses d'injection du fluide sous le revêtement. L'intérêt de l'essai de blister dans un contexte d'étude de vieillissement est illustré en conduisant des essais de reprise hydrique illustrant la rapidité des cinétiques de prise hydrique. Ce chapitre discute également des relations entre propriétés mécaniques du revêtement et taux de restitution d'énergie critique mesuré.

1 Influence des conditions d'essais (taux d'injection de fluide, distance revêtement / contre plaque)

La pression critique forçant la propagation de la décohésion parallèlement à la surface de l'éprouvette pour un revêtement donnée dépend principalement de la distance entre la surface du revêtement et la contre plaque. Cependant, il est clair que le comportement mécanique du revêtement influence également le résultat du test. En effet, une zone de transition est observée entre région collée et plaquée contre la contre plaque où le revêtement subi une déformation importante qui peut conduire à une rupture du revêtement dans l'épaisseur lorsque sa courbure devient trop importante (voir figure 4.1.1). Il est donc probable que le revêtement subisse des déformations irréversibles et la dissipation associée qui dépend du comportement mécanique du matériau et des dimensions du problème doit être évaluée dans le calcul de G_c.

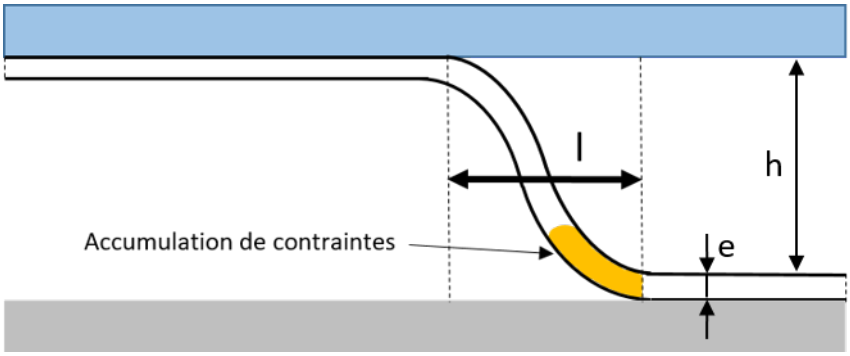


FIGURE *4.1.1* – ***Influence des paramètres d'essais sur l'essai de blister***

Pour mettre en évidence la nature intrinsèque du paramètre G_c ainsi estimé, ou au contraire le rôle du comportement du revêtement en lien avec le paramètre ΔZ (voir équation 3.26), une série d'essais (6 échantillons par condition) a été réalisé en modifiant la vitesse d'injection ainsi que l'épaisseur du gap. Les conditions expérimentales sont résumées ci-dessous. Pour ces essais, l'adhésif (SW EC-2216©) a été utilisé et déposé en un revêtement d'épaisseur de 1,2 mm :

- Vitesse d'injection 1 mL/min et h/e = 1
- Vitesse d'injection 0,5 mL/min et h/e = 1
- Vitesse d'injection 1 mL/min et h/e = 0,5
- Vitesse d'injection 0,5 mL/min et h/e = 0,5
- Vitesse d'injection 0,25 mL/min et h/e = 0,5

h et **e** correspondant respectivement à la hauteur du gap et l'épaisseur de l'adhésif.

Comme le montre la figure 4.1.3, lorsque le gap est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film (h/e = 1), des taux de restitution d'énergie d'environ 3000 J/m^2 sont obtenus, soit 2 fois celui obtenu pour un essai DCB. Les pressions atteintes lors de ces essais (voir figure 4.1.2) ont engendré une accumulation de contraintes en pointes de fissures ce qui par conséquent a causé une rupture rapide au travers des films après un début de propagation (voir figures 4.1.4, 4.3.4). En effet, sur une longueur de fissuration possible de 34 mm, la fissure atteinte est comprise entre 12 et 14 mm. Le gap appliqué est donc trop important pour avoir une fissuration « correcte » de l'adhésif.

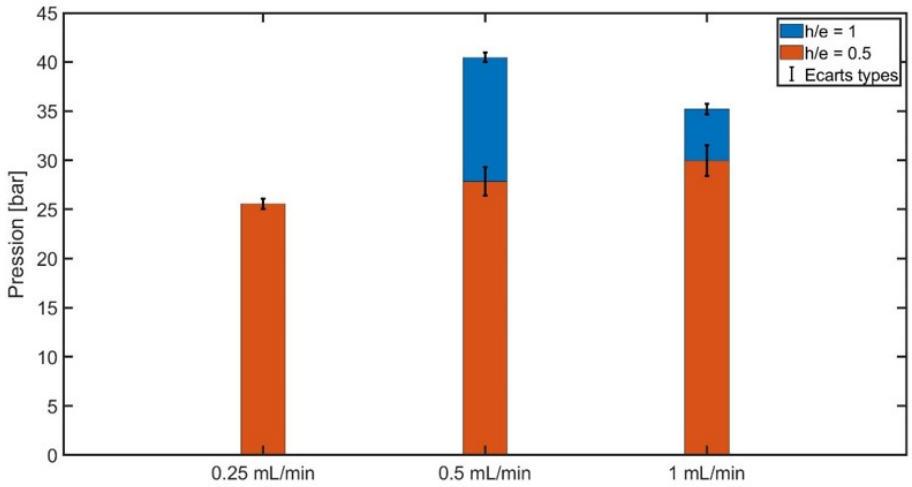


FIGURE *4.1.2* – ***Évolution de la pression maximale en fonction de la vitesse d'injection***

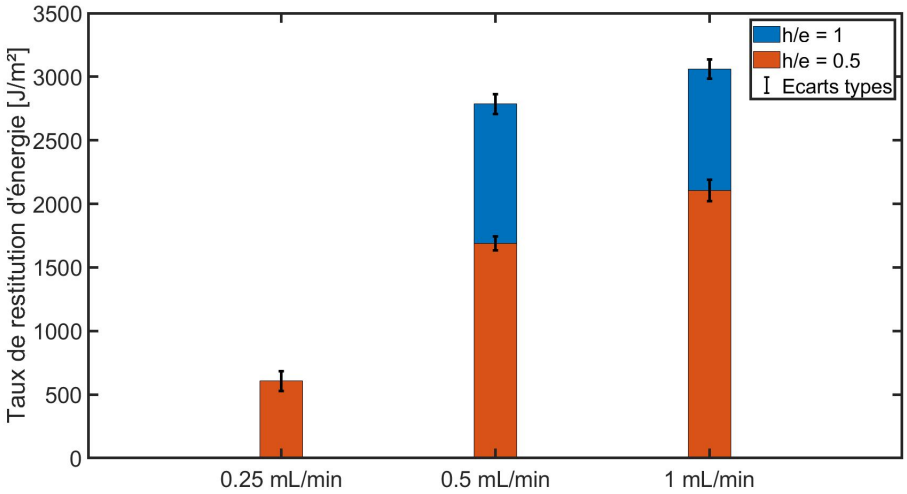


FIGURE *4.1.3* – ***Évolution du taux des restitution d'énergie en fonction de la vitesse d'injection***

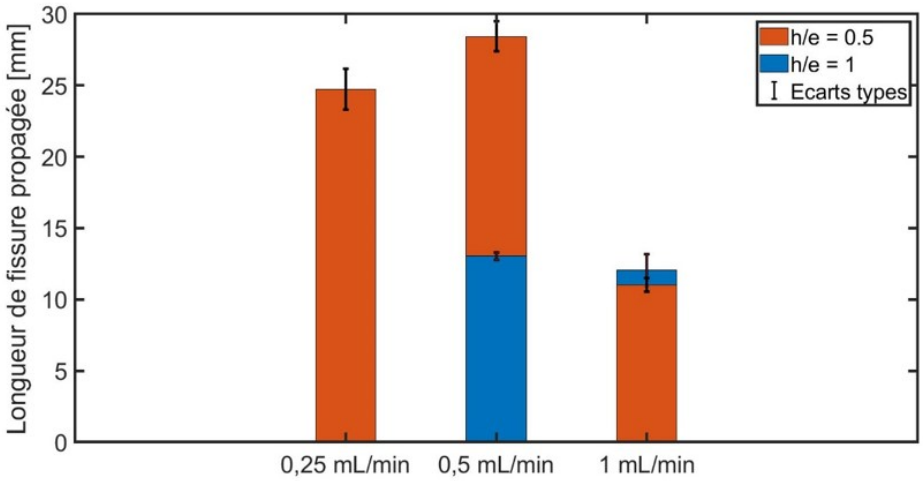


FIGURE *4.1.4* – ***Longueurs de fissurations propagées en variant les paramètres d'essais du blister confiné***

En réduisant le gap de moitié (h/e = 0,5), une plus grande longueur de fissuration a été obtenue (voir figure 4.1.4) sauf pour le couple : Vitesse = 1mL/min – h/e = 0,5. Pour ce couple, le fait d'avoir une vitesse importante et un gap restreint a également engendré une rupture rapide du film au travers de son épaisseur. Pour ce qui est des deux autres couples de paramètres, en abaissant la vitesse d'injection à 0,5 mL/min et 0,25 mL/min on observe une fissuration beaucoup plus importante, environ 25 mm à 0,25 mL/min et 29 mm à 0,5 mL/min. Par ailleurs, l'énergie de fissuration calculée à la suite de ces essais est beaucoup moins importante du fait d'une pression également moins importante que les autres couples de paramètres. On peut donc en déduire que la vitesse d'injection joue un rôle sur la bonne conduite de l'essai. En abaissant la vitesse d'injection, la différence d'avancée entre les rayons observés lors des essais (R_p et R_d) est plus importante et par conséquent l'adhésif est moins déformé. En se basant sur le $4^{ème}$ couple de paramètres (vitesse = 0,5 mL/min – h/e = 0,5), le taux de restitution d'énergie moyen calculé est proche de celui de l'essai DCB (1690 J/m^2 - 4% d'écart). Comme expliqué dans la section 5.2.1 du chapitre 3, malgré l'état mécanique différent des deux essais, il doit être sensiblement proche en point de fissure. Ce couple de paramètres permettant un taux de restitution semblable à l'essai DCB, ainsi qu'une grande propagation de la fissure, il sera utilisé pour les essais de fissuration sur les éprouvettes de blister vieillies.

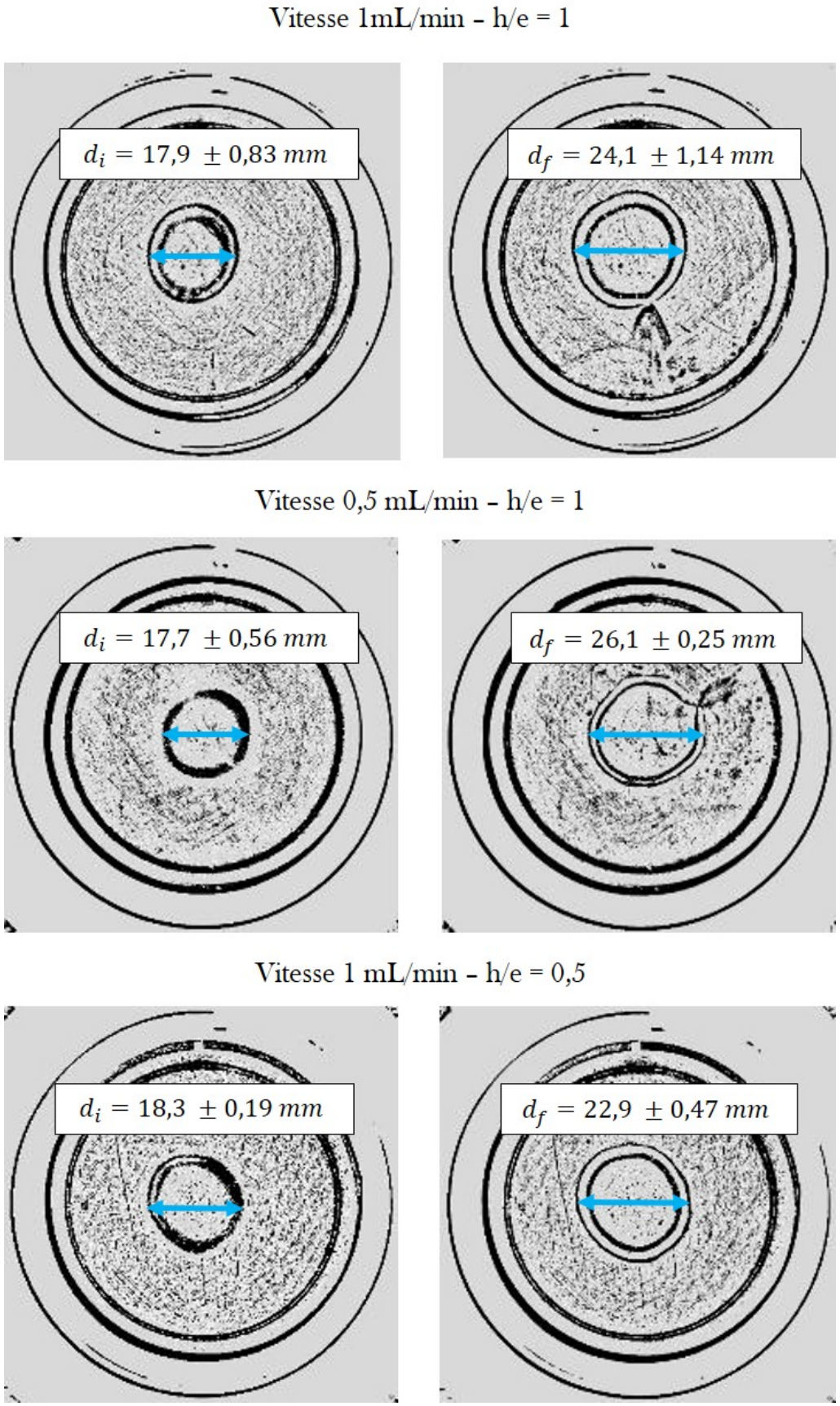


FIGURE *4.1.5* – ***Évolution des gonflements avec ruptures précoces du film (d_i : diamètre initiale : amorce de fissure - d_f : diamètre final)***

Les essais réalisés montrent que pour s'assurer d'une propagation de fissure parallèle à l'interface sur une distance importante et éviter toute rupture du film, il est important que la distance entre la contre plaque et le revêtement soit nettement inférieure à l'épaisseur du revêtement. En effet, dans le cas contraire, la distance d'accommodation entre surface plaquée et collée étant faible, une courbure importante du revêtement est attendue, conduisant à une rupture de ce dernier. Cette rupture est d'autant plus précoce que le matériau du revêtement présente un allongement à rupture faible ce que tend à suggérer l'influence de la vitesse d'injection de fluide.

2 Modélisation numérique de l'essai de blister

Les premiers résultats observés montrent qu'il est important d'analyser la zone intermédiaire entre la surface collée sur le substrat et la surface du revêtement plaquée sur la contre plaque. Ce calcul permettrait notamment de déterminer la distance revêtement / substrat minimale en dessous de laquelle la rupture du revêtement et la perte d'étanchéité sont évitées.

Dans ce but des simulations de l'essai de blister par éléments finis ont été réalisées à l'aide du logiciel Abaqus pour obtenir des informations concernant les champs de contrainte locaux et observer une possible localisation de la plasticité durant cet essai. Les bilans énergétiques peuvent également être réalisés à partir de ces simulations pour identifier la contribution des différents mécanismes dissipatifs dans l'estimation de G_c déterminé expérimentalement.

2.1 Mise en place du modèle

Bien que les résultats présentés dans le chapitre 3 (voir figure 3.5.3) montrent un front de fissuration irrégulier, on suppose pour la suite que le front de fissure est circulaire de sorte qu'un modèle 2D axisymétrique est suffisant pour décrire l'essai (voir figure 4.2.2).

La simulation d'une expérimentation complète comprenant la description des phases d'amorçage et de propagation de fissure sous l'effet de l'application d'une pression interne se révèle une tâche difficile. En effet, la résolution de ce problème implique la prise en compte de nombreux phénomènes fortement non linéaires (formation du blister, contact éventuellement frottant, fissuration avec création de nouvelles surfaces pressurisées). Cependant, des conclusions générales sur la mise en œuvre de l'essai et son analyse peuvent être établies en considérant la phase d'amorçage seule. Pour la suite on se limitera donc a des simulations de l'amorçage de la fissure sous chargement statique. La configuration de référence utilisée pour ces analyses est celle d'un revêtement d'épaisseur 1,2 mm, dont les propriétés mécaniques correspondent à celles mesurées sur l'adhésif SW EC-2216© (voir figure 4.2.1) et déposé sur un substrat supposé rigide et indéformable.

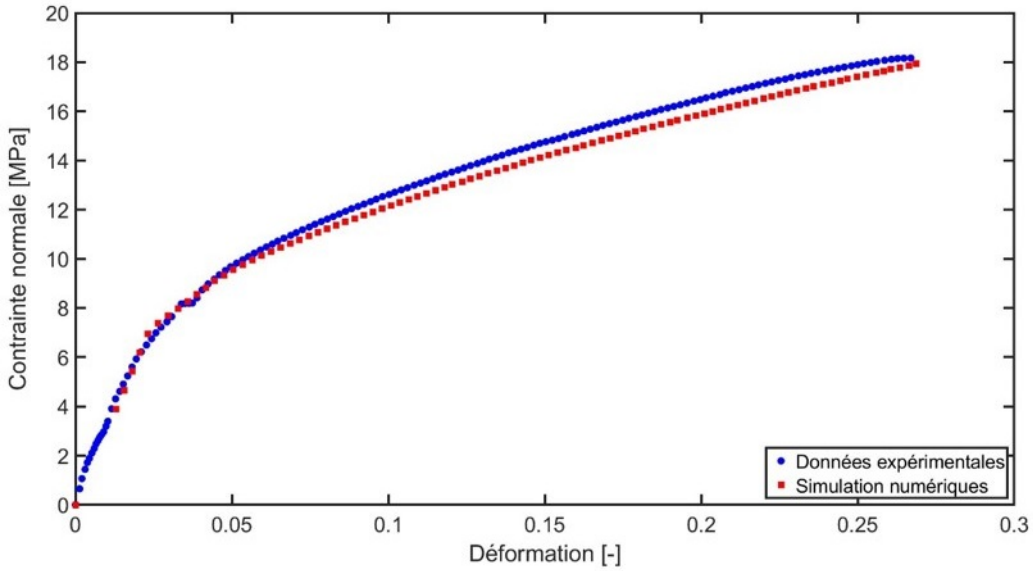


FIGURE *4.2.1* – ***Comparaison des courbes de traction expérimentales et numériques***

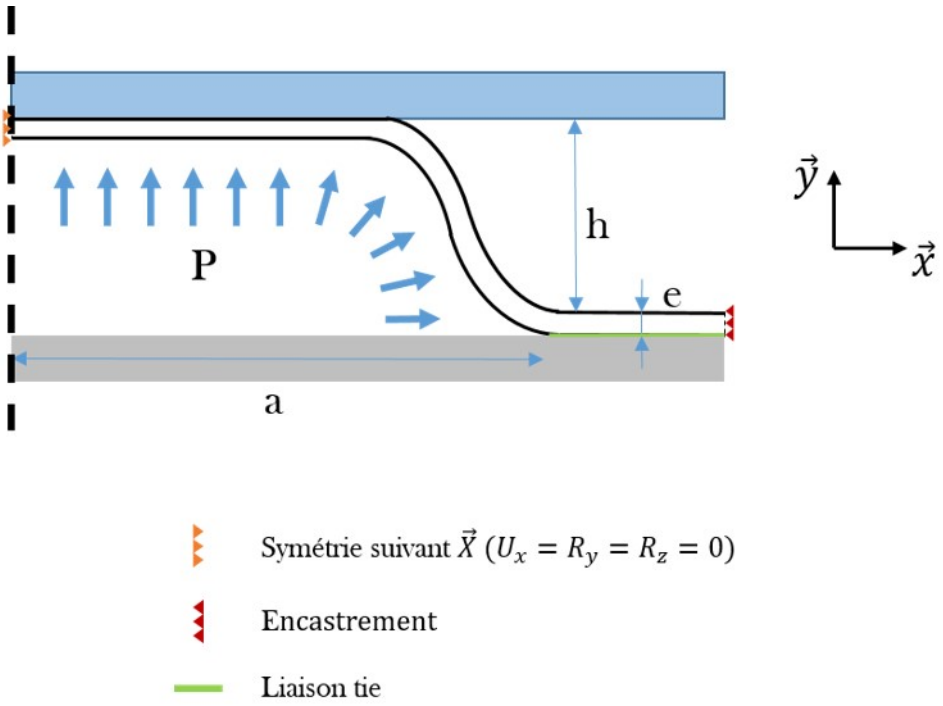


FIGURE *4.2.2* – ***Conditions aux limites du modèle numérique***

Un modèle éléments finis 2D axisymétrique d'un revêtement d'épaisseur **e= 1,2 mm** est réalisé en utilisant le logiciel Abaqus©. On s'attachera par la suite à évaluer l'influence du rapport **h/e**, h étant la distance entre revêtement et la contre plaque. Les conditions aux limites appliquées au calcul sont les suivantes : les déplacements suivant $\vec{x}$ et les rotations

suivant $\vec{y}$ et $\vec{z}$ sont bloqués sur l'extrémité gauche du fait de la symétrie. A l'extrémité droite, un encastrement est appliqué.

La surface du revêtement est initialement libre de contrainte, puis un chargement monotone de pression interne **P** constante est également appliqué sur une distance **a = 15 mm** qui correspond à la dimension de la décohésion initiale des éprouvettes. Un solide rigide indéformable est introduit pour représenter la contre plaque, une condition de contact sans frottement entre la surface du revêtement et cet élément est introduite pour prendre en compte l'effet de confinement. Le collage entre substrat et revêtement est décrit par une simple condition de surface cohésive. Comme on peut le voir sur la figure 4.2.3, le maillage est affiné au niveau du front de fissure afin d'exploiter au mieux les champs de contrainte et de déformation qui sont plus importants dans cette zone.

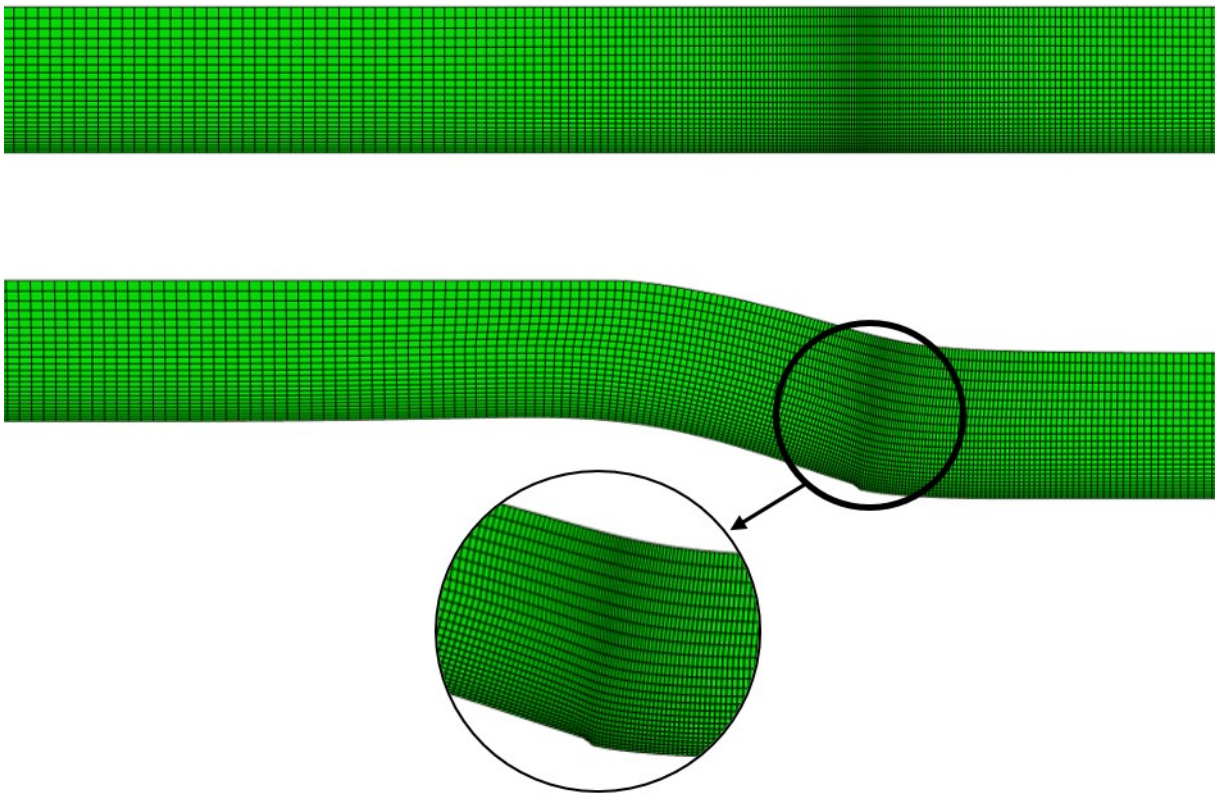


FIGURE *4.2.3* – ***Maillage utilisé dans la simulation par éléments finis avant et après déformation***

2.2 Étude du cas élastique

Dans un premier temps, la simulation a été réalisée avec comme seules caractéristiques mécaniques le module de Young et le coefficient de Poisson (**E=290 MPa**, ν**=0,28**) déduits à l'aide des essais de traction sur l'adhésif SW EC-2216©. La pression appliquée (28 bar) est celle appliquée sous le revêtement pour un rapport **h/e = 0,5**.

La figure 4.2.4 illustre la déformée du revêtement au niveau du front de fissure. Lors des essais expérimentaux, la différence entre les rayons R_d et R_p était comprise entre 2 et 4 mm. On constate que pour l'essai simulé, cette distance est de l'ordre de 3,7 mm ce qui correspond à la fourchette de valeurs observées lors des essais.

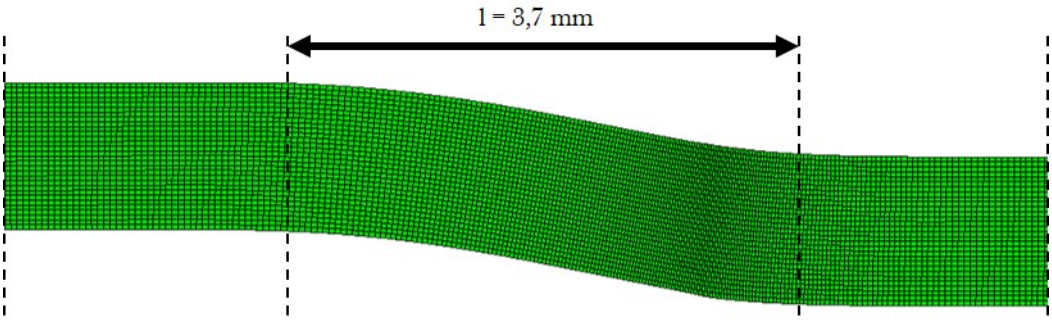


FIGURE *4.2.4* – ***Déformée de l'essai de blister***

En observant les contraintes équivalentes de Von Mises au sein du revêtement (voir figure 4.2.5), on s'aperçoit que celles-ci dépassent la contrainte à rupture de l'adhésif (σ=18,4 MPa), par conséquent, un modèle avec le comportement plastique de l'adhésif a été réalisé (voir section 2.3). Malgré cela, on peut quand même observer une singularité de contrainte au niveau du front de fissure (voir figure 4.2.6). Le modèle élastoplastique qui suit nous permettra de déduire si cette singularité évolue avec la présence de plasticité au sein du revêtement.

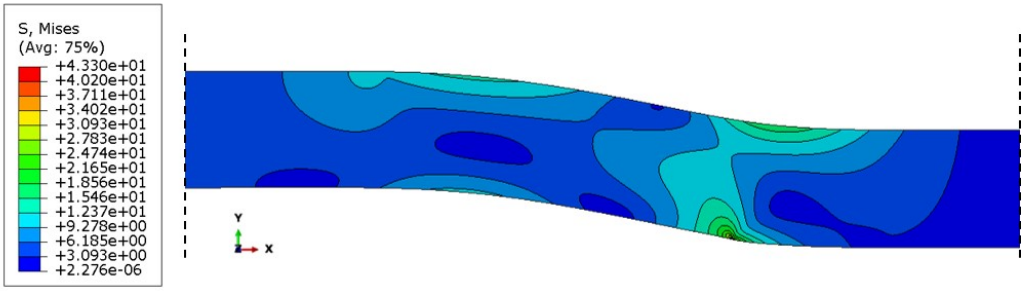


FIGURE *4.2.5* – ***Contraintes équivalentes de Von Mises au sein du revêtement***

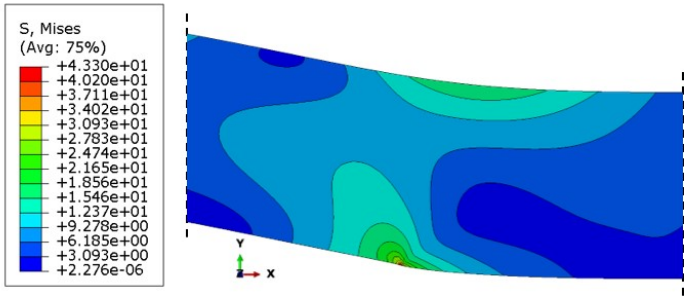


FIGURE *4.2.6* – ***Singularité de contrainte en front de fissure***

2.3 Étude du cas élastoplastique

A la suite des essais mécaniques, des propagations de fissures au travers de l'épaisseur du revêtement ont été observées (voir section 1). Ceci est dû à la présence d'une zone de plastification au niveau de la pointe de fissure. Pour observer la localisation et l'importance de cette zone plastifiée, des simulations avec un comportement élasto-plastique (**E=290 MPa**, ν**=0.28**, σ**=18,4 MPa**) avec écrouissage isotrope, ont été réalisées en se basant sur les niveaux de pressions calculés lors des essais mécaniques sur SW EC-2216© pour les différents couples de paramètres. Les pressions appliquées lors des différents calculs numériques sont les suivantes :

N°	Ratio gap/épaisseur	Pression appliquée dans Abaqus©
1	h/e = 0,5	25 Bar
2	h/e = 1	35 Bar

TABLE 4.2.1 – Pression appliquée en fonction du couple de paramètres

Le but de ces simulations est d'observer les différences entre les champs de contraintes d'essais ayant fissurés jusqu'au bout et d'essais dont la fissuration a eu lieu au travers de l'épaisseur du revêtement. Lors des essais mécaniques, il a été noté que pour le couple de paramètre N°1 (voir tableau 4.2.1), une propagation de fissure avait lieu. Tandis que pour le couple N°2, une faible propagation suivie d'une rupture au sein de l'épaisseur a été observée. Lorsque l'on étudie les figures 4.2.7 et 4.2.8, on peut constater que la zone plastifiée se concentre au niveau du front de fissure.

Le niveau de contrainte au travers de l'épaisseur se situe aux alentours de 10 MPa pour le couple N°1, ce qui correspond au début de la plastification de l'adhésif en se référant à la figure 4.2.1. Par conséquent, la propagation de fissure peut se faire à l'interface substrat / revêtement sans risque de rupture dans l'épaisseur.

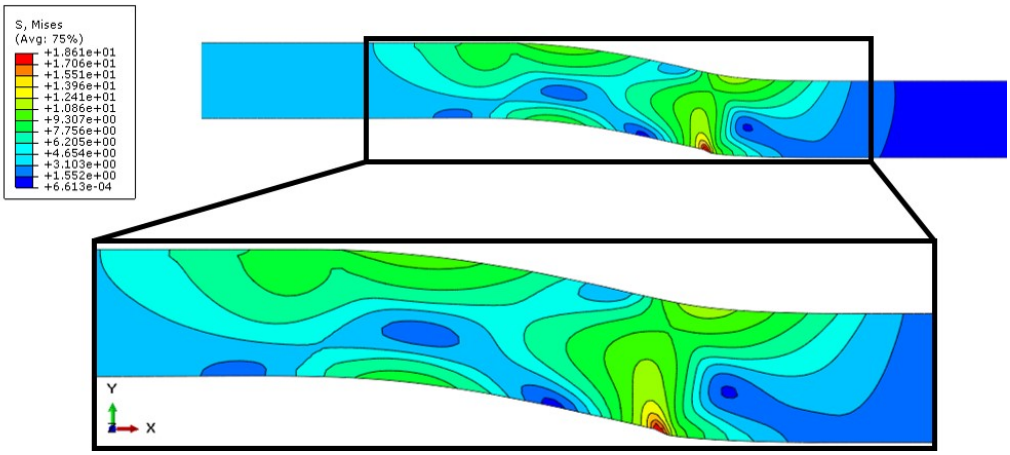


FIGURE *4.2.7* – ***Contraintes équivalentes de Von Mises pour une pression de 28 Bar (h/e = 0,5)***

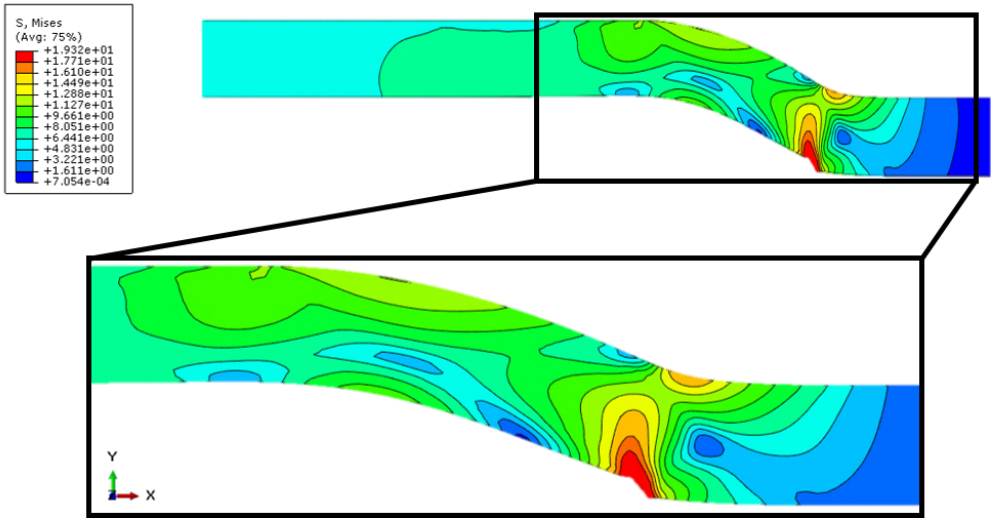


FIGURE *4.2.8* – ***Contraintes équivalentes de Von Mises pour une pression de 28 Bar (h/e = 1)***

En ce qui concerne, le couple de paramètres N°2, le paramètre $\frac{h}{e}$ est égale à 1, la distance contreplaque – revêtement est égale à l'épaisseur de l'adhésif. Lors des essais mécaniques, des ruptures dans l'épaisseur avec une faible propagation ont eu lieu. Les simulations permettent de mettre en évidence une plus grande zone plastifiée dont le niveau de contrainte est égal à la limite à rupture de l'adhésif. En conclusion, les simulations valident les observations faites lors des essais mécaniques. On observe également l'apparition d'une zone de plasticité qui engendre un niveau de contrainte proche de la limite à rupture sur la partie supérieure du revêtement au niveau du front de fissure.

Le paramètre $\frac{h}{e}$ jouant un rôle primordial sur le niveau de contrainte au sein du revêtement. Si ce paramètre est trop important, la déformation de l'adhésif le sera également, la contrainte au sein de l'adhésif sera de l'ordre de la limite à rupture et par conséquent, il n'y aura pas de propagation de fissure à l'interface contreplaque – revêtement.

2.4 Calcul du travail appliqué W = P.V

Le travail appliqué lors d'un essai de blister confiné peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$W = P.V \tag{4.1}$$

En post-traitant les simulations, le volume est obtenu en prenant les coordonnées des nœuds de chaque élément situé sur la partie inférieure du revêtement. À partir de cela, il est possible de tracer la déformée du blister jusqu'à la pression d'amorçage de fissure comme représenté ci-dessous sur la figure 4.2.9.

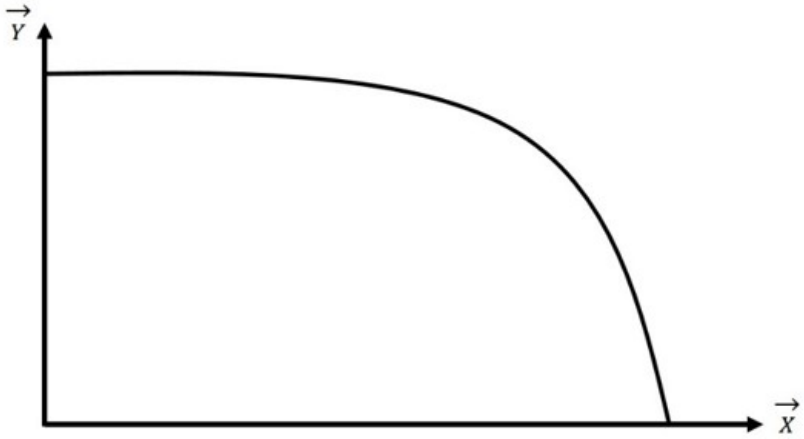


FIGURE *4.2.9* – ***Déformée du blister test confiné***

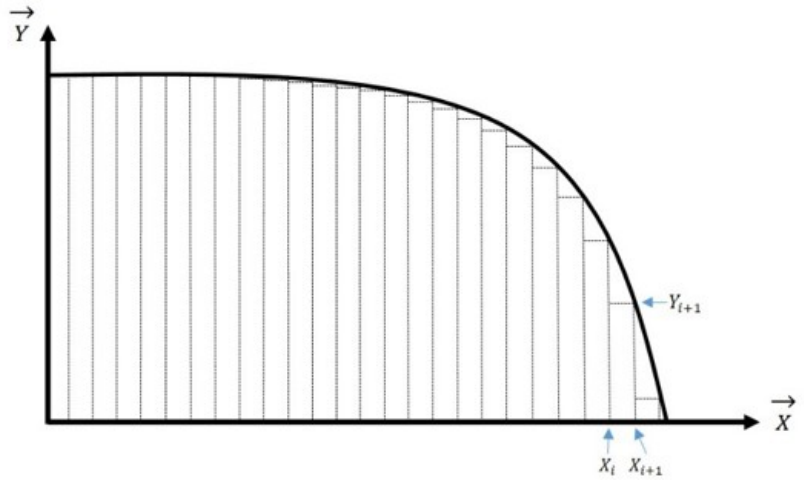


FIGURE *4.2.10* – ***Calcul du volume sous le revêtement***

Une fois la déformée calculée, le volume occupé par le fluide pressurisé est calculée comme décrit sur la figure 4.2.10 en réalisant l'opération :

$$V_{total} = \sum \pi.(X_{i+1}^2 - X_i^2).Y_{i+1} \tag{4.2}$$

Avec V_{total} le volume occupé par le fluide, X_i et Y_i les coordonnées de la déformée en un point sous le revêtement. Plusieurs simulations ont été réalisées sous différents chargements avec un ratio $\frac{h}{e}$ de 0,5 afin de comparer les résultats avec les essais expérimentaux. Pour en déduire un taux de restitution d'énergie, les calculs reposent sur la variation d'énergie entre deux fissure simulées de 15 et 25 mm. Les énergies calculées lors des différentes simulations sont rassemblées ci-dessous dans le tableau 4.2.2.

	h/e = 0,5	
Longueur de fissure	**15 mm**	**25mm**
P = 10 Bar	0,34 J	1,04 J
P = 20 Bar	0,74	2,18
P = 30 Bar	1,09	3,14
P = 40 Bar	1,61	4,60
P = 50 Bar	2,06	5,83

TABLE 4.2.2 – Travail appliqué pour les différents couples de paramètres

Les surfaces décollées de chaque simulation sont respectivement de $7,07.10^{-4}m^2$ et $1,96.10^{-3}m^2$, soit une variation de $1,26.10^{-3}m^2$ entre les deux fissures. Le taux de restitution d'énergie pour passer d'une fissure à l'autre pour chaque pression sont par conséquent les suivantes :

	G [J/m²]
	h/e = 0,5
P = 10 Bar	555
P = 20 Bar	1147
P = 30 Bar	1753
P = 40 Bar	2371
P = 50 Bar	3000

TABLE 4.2.3 – Taux de restitution d'énergie des différents couples de paramètres

Pour rappel, le taux de restitution d'un essai de blister pour $\frac{h}{e} = 0,5$ pour une pression de 28 Bar est d'environ 1500 J/m^2. Les calculs des taux de restitution d'énergies obtenus ci-dessus, nous montrent un taux de taux de restitution aux alentours de 1700 J/m^2 à 30 Bar. Un calcul à 28 Bar a permis d'obtenir un taux de restitution de 1636 J/m^2 soit une différence de 9% avec les essais expérimentaux. Malgré la non propagation de la fissure dans le modèle numérique, il est donc possible d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus lors des essais.

3 Effet du vieillissement sur les éprouvettes de blister

Après avoir étudié la sensibilité aux paramètres expérimentaux (hauteur du gap, vitesse d'injection), une étude sur le vieillissement du blister a été réalisée. Le propre de l'essai de blister est de coupler des essais mécaniques et un vieillissement physique de l'adhésif.

3.1 Comparaison de la gravimétrie et de l'EIS

L'évolution du vieillissement est suivie dans notre étude avec un essai d'impédance électrochimique afin de mesurer le taux d'absorption. Au préalable, des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sont réalisés afin de comparer les taux d'absorption aux taux obtenus avec les essais de gravimétrie présentés précédemment dans le chapitre 2. Pour cela, une cellule électrochimique est placée sur le revêtement. La cellule est remplie d'une solution saline (eau distillée + NaCl). Cette solution permet une meilleure diffusion du courant électrique. L'essai nécessite l'utilisation d'un potentiostat (AUTOLAB ou GAMRY) relié à trois électrodes : l'électrode de référence, l'électrode de contrôle (contre électrode) et l'électrode de travail (voir figure 4.3.1). Dans notre cas, une barre en graphite joue le rôle à la fois de l'électrode de référence et de contrôle. L'électrode de travail est quant à elle constituée du substrat métallique de l'éprouvette. Par ce procédé, un potentiel est appliqué à l'électrode de travail par le potentiostat et le courant qui traverse l'interface métal/revêtement est mesuré à l'aide de l'électrode référence/contrôle.

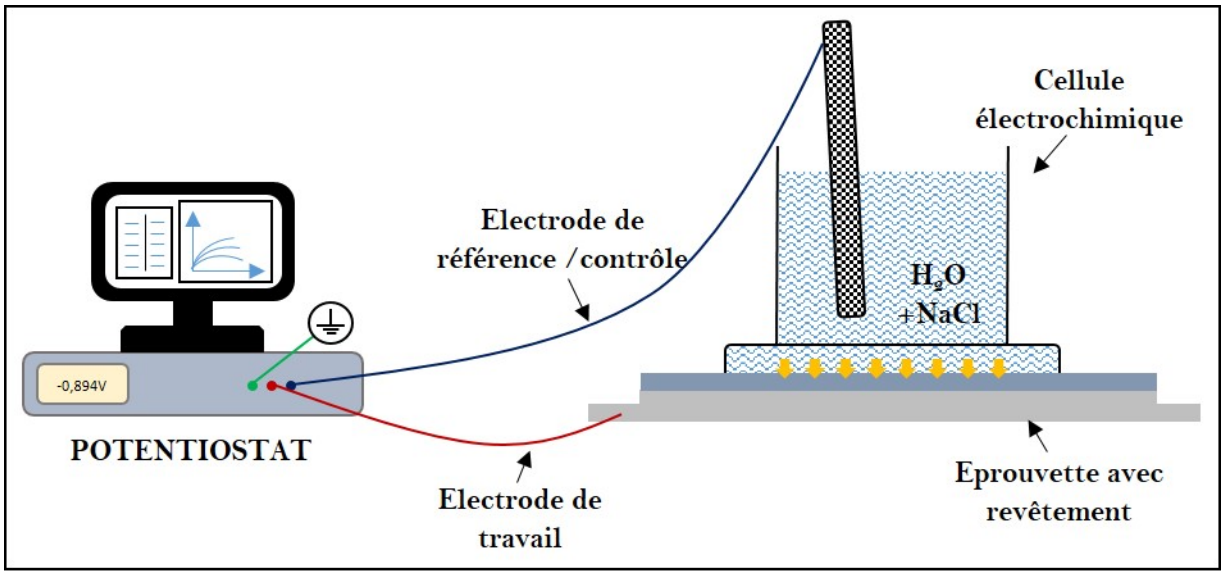


FIGURE *4.3.1* – ***Schéma de l'essai EIS***

L'adhésif est un isolant électrique et l'électrode métal revêtu par l'adhésif peut être modélisée par un circuit électrique simple associant une résistance électrique (résistance électrolytique de la solution) en série avec un condensateur plan (caractère diélectrique de

l'adhésif). Ainsi, pour les mesures de spectroscopies d'impédance électrochimique réalisées en haute fréquence (typiquement f = 10 kHz), la réponse du système est purement capacitive. La partie imaginaire de l'impédance $Z_i m$ domine alors largement la partie réelle, et la capacité de l'adhésif de surface S est calculée selon :

$$C(t) = \frac{1}{2.\pi.S.Z_{im}.f} \tag{4.3}$$

La fraction volumique d'eau absorbée par l'adhésif est alors obtenue grâce à l'équation de Brasher et Kingsbury :

$$\chi_V = \frac{log(\frac{C(t)}{C_{t=0}})}{log(\epsilon_{eau})}.100 \tag{4.4}$$

La figure 4.3.2 représente la cinétique des différents essais EIS et des résultats obtenus par gravimétrie. Les résultats d'absorption ont été normalisés par le taux d'absorption à saturation. L'absorption est tracée en fonction du rapport entre la racine carrée du temps de vieillissement et de l'épaisseur d'adhésif testé. On constate que les différents essais se superposent. Malgré les différences entre les essais (revêtement – échantillon massique) la cinétique est sensiblement la même. L'essai EIS permet donc de suivre correctement la cinétique d'absorption d'un revêtement de colle. Ceci est de bonne augure, dans l'optique d'un couplage de cet essai et de l'essai de blister confiné, afin de vieillir l'adhésif et de le tester simultanément. Au vu des résultats exposés sur la figure 4.3.2, la cinétique de prise de masse observée pour l'adhésif sur son substrat est comparable à celle du film libre.

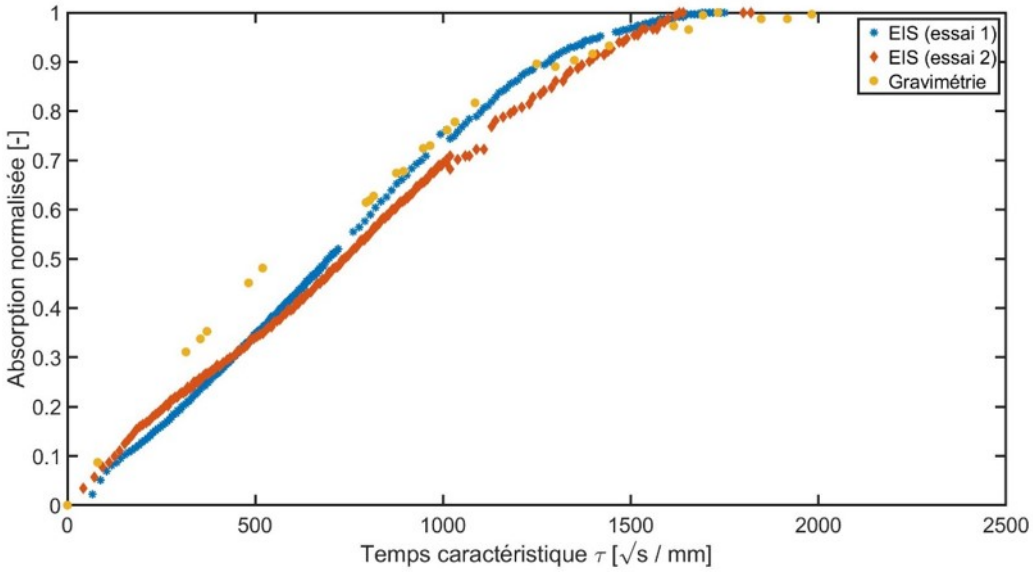


FIGURE *4.3.2* – ***Comparaison des essais de gravimétrie et EIS sur SW EC-2216©***

3.2 Essais de blister après immersion

Pour observer l'évolution de l'adhésion de la SW EC-2216©, des éprouvettes de blister ont été immergées dans une eau distillée sur différents temps de vieillissement. Le taux de restitution d'énergie de référence choisi est de 1500 J/m². Il correspond à une éprouvette non vieillie dont l'épaisseur du revêtement est de 1,2 mm et dont l'espacement entre la colle et la contre plaque est de 0,6 mm. Du fait de la géométrie de l'éprouvette, le trou situé sous l'éprouvette a été bouché avec du silicone avant immersion afin d'éviter que de l'eau rentre sous le revêtement. En bouchant cette entrée possible, on favorise une diffusion unilatérale par le dessus de la colle.

Différents essais aux temps courts, moyens et longs ont été effectués. Ainsi l'évolution du taux de restitution d'énergie des essais est représentée sur la figure 4.3.3. Les énergies calculées pour les derniers temps de vieillissement étant très similaires, les écarts-types sont faibles d'où le fait qu'ils soient difficiles à distinguer sur la figure.

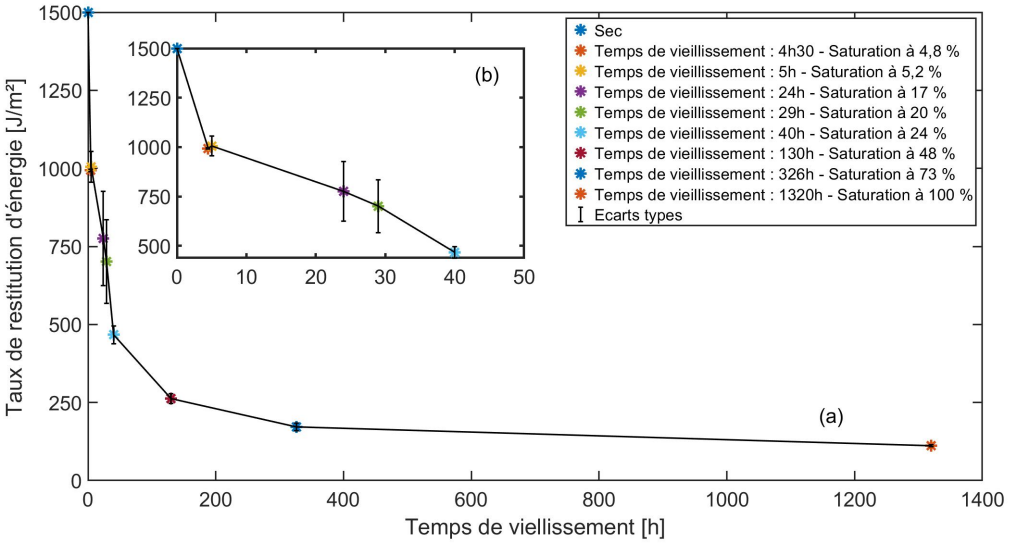


FIGURE *4.3.3* – ***a. Évolution du taux de restitution d'énergie des essais de blister après différents temps de vieillissement SW EC-2216©. b. Agrandissement entre 0 et 50 heures de l'évolution du taux de restitution d'énergie des essais de blister***

Pour les temps courts, soit une immersion d'environ 5h pour une saturation en eau d'environ 5%, on constate que l'adhésion est réduite d'un tiers et passe de 1500 à 1000 J/m². À temps moyen, c'est-à-dire une immersion de 24 à 40h (soit entre 20 et 25%), on constate une diminution comprise entre 250 et 500 J/m² par rapport aux temps précédents. On observe donc en moins de 48h, pour ce revêtement complètement immergé, une perte d'adhésion minimum de 50%. De plus, entre 24h et 40h d'immersion, l'adhésion passe de cohésive partielle à adhésive comme le montre les faciès de rupture sur la figure 4.3.4. La limite entre rupture adhésive et cohésive se trouve donc pour un taux de saturation

compris entre 20 et 25%. Une fois ce palier de taux de saturation atteint, la vitesse de diminution du taux de restitution d'énergie ralentit pour atteindre quasiment un palier après 326h d'immersion. Pour les temps longs, le taux de restitution d'énergie évolue de 250 J/m² à 125 J/m².

Pour conclure, ces essais de blister vieillis ont pu mettre en avant l'efficacité de cet essai concernant l'accélération du vieillissement. En effet, les phénomènes induits par le vieillissement hydrique ont pu s'observer beaucoup plus rapidement que pour des essais plus classiques de type DCB ou clivage en coin. Cela valide le choix de ce nouvel essai pour observer le vieillissement d'adhésifs. Une chute rapide de l'énergie a ainsi été observée sur les premières heures de vieillissement. La figure 4.3.4 représente l'ensemble des faciès de ruptures observés lors des essais de vieillissement. Très vite, la rupture devient mixte avant de passer sur une rupture adhésive entre 29h et 40h.

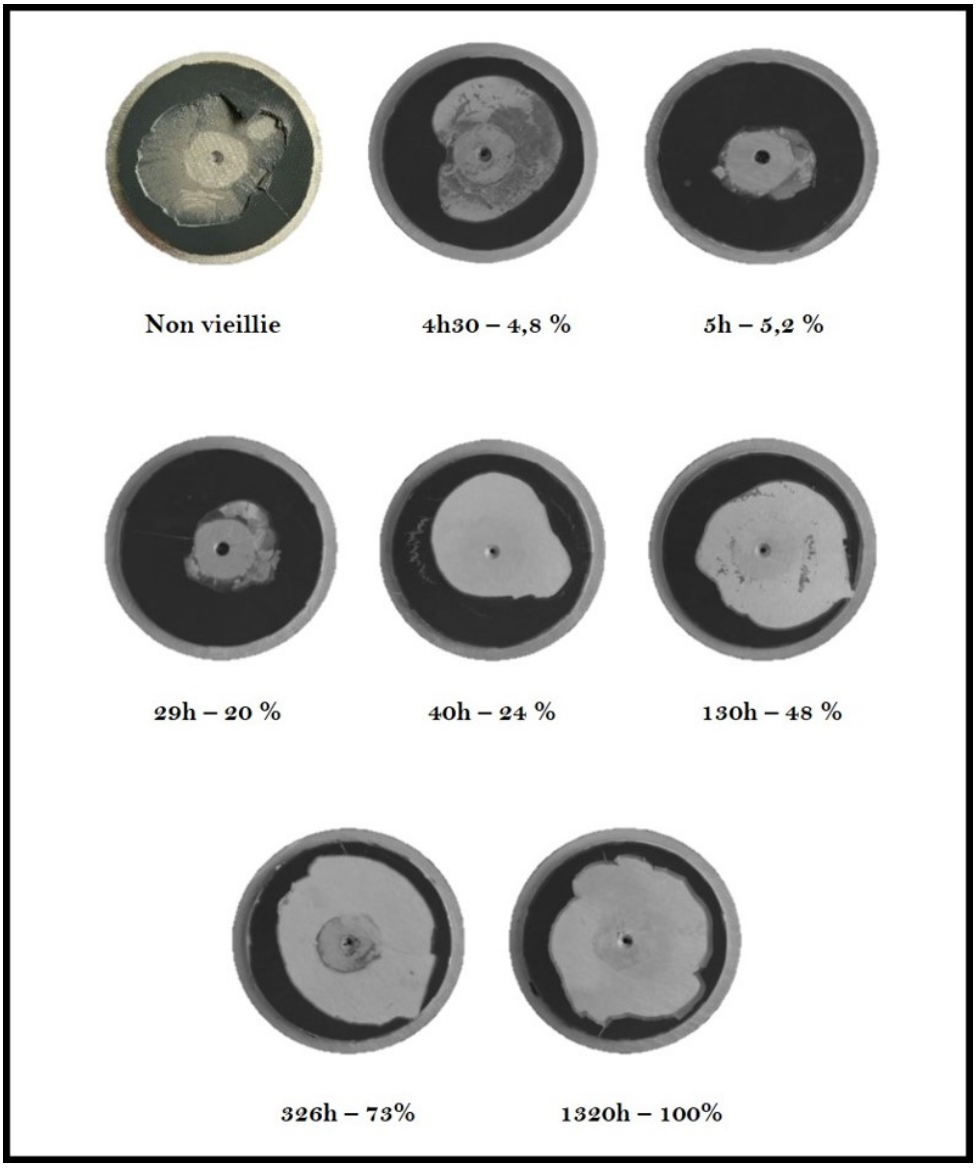


FIGURE *4.3.4* – ***Faciès de ruptures des essais de blister après vieillissement sur SW EC-2216© (temps d'immersion - taux d'absorption)***

3.3 Évolution de l'adhésion et des propriétés mécaniques de l'adhésif

D'après les travaux de Popineau, « si l'on connaît l'évolution des propriétés de l'adhésif dans un milieu dégradant, on connaît l'évolution des propriétés de l'assemblage collé associé ». Trois zones agissent sur les propriétés : la zone des dégradations interfaciales (importantes), celle des dégradations en avant du front de fissure (partielles) et les zones de dégradation internes (intacte) [74].

C'est dans la zone où le polymère est partiellement dégradé qu'il produit de la résistance lors de la séparation des substrats. De ce fait, lors du vieillissement d'un assemblage collé, la résistance de l'assemblage est pilotée par les propriétés mécaniques de la partie de l'adhésif partiellement plastifiée.

L'évolution des propriétés mécaniques (contraintes à rupture et module de Young) de l'adhésif testé par traction, ainsi que les propriétés d'adhésion de l'essai de blister ont été comparées. Ces différentes propriétés ont été tracées en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement et de l'épaisseur de colle testée. Elles ont également été converties en pourcentage par rapport aux valeurs des propriétés des éprouvettes non vieillies (voir figure 4.3.5).

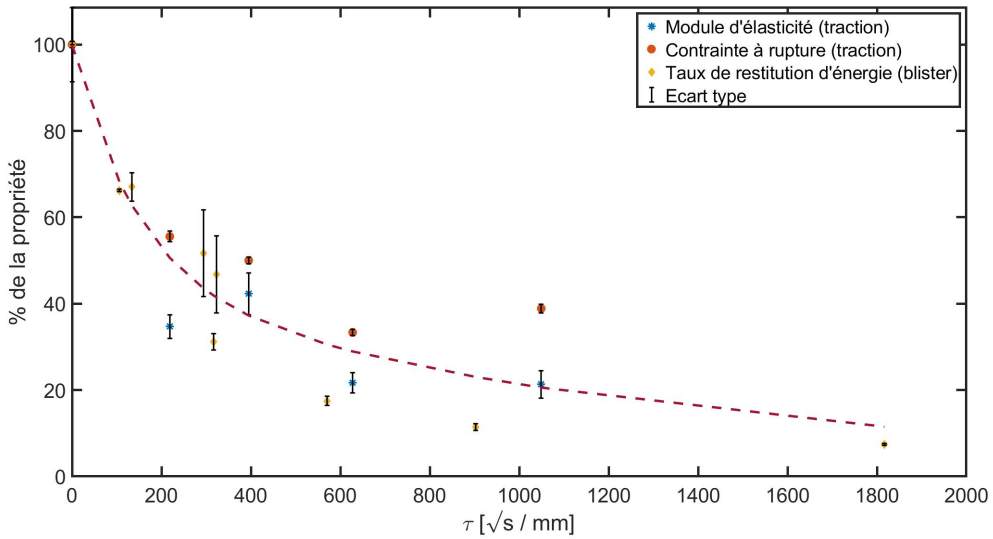


FIGURE *4.3.5* – ***Évolution des propriétés d'adhésion du blister et des propriétés de l'adhésif massique***

En observant la figure 4.3.5, on peut s'apercevoir que la cinétique de diminution de l'adhésion des essais de blister vieillis se regroupe avec les propriétés de l'adhésif massique. Ces différents points se regroupent autour d'une courbe de tendance. On peut donc en conclure que la vitesse de dégradation de l'adhésif d'un collé sur substrat est reliée à la vitesse de dégradation des propriétés mécaniques (contrainte, module) de l'adhésif. Ceci

a également été mis en évidence dans le travail réalisé par Popineau [74] sur le même adhésif, la SW EC-2216© comme le montre la figure 4.3.6.

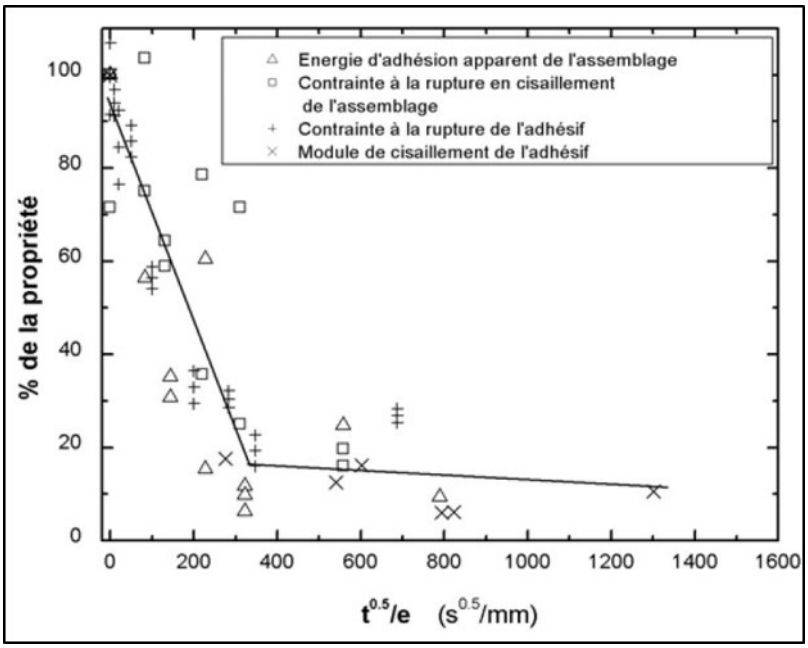


FIGURE *4.3.6* – ***Évolution des propriétés de l'adhésif massique et des assemblages collés des travaux de Popineau [74] – Propriétés de la SW EC-2216 après une immersion dans une eau à*** 35^oC

3.4 Simulations numériques des essais de blister vieillis

Il a pu être observé une chute brutale de l'adhésion lors des essais expérimentaux sur les éprouvettes de blister vieillies et un lien a été fait entre l'évolution du taux de restitution d'énergie et les caractéristiques mécaniques de l'adhésif. Par conséquent, un modèle numérique a été fait dans le but d'observer l'évolution des contraintes et des déformations à l'interface adhésif-substrat. Les simulations réalisées concernent les taux d'absorption à 25%, 50%, 75% et 100%. Pour cela, l'adhésif a été segmenté en 2 parties à chaque fois comme le montre la figure 4.3.7 pour un adhésif vieilli avec un taux d'absorption de 25%.

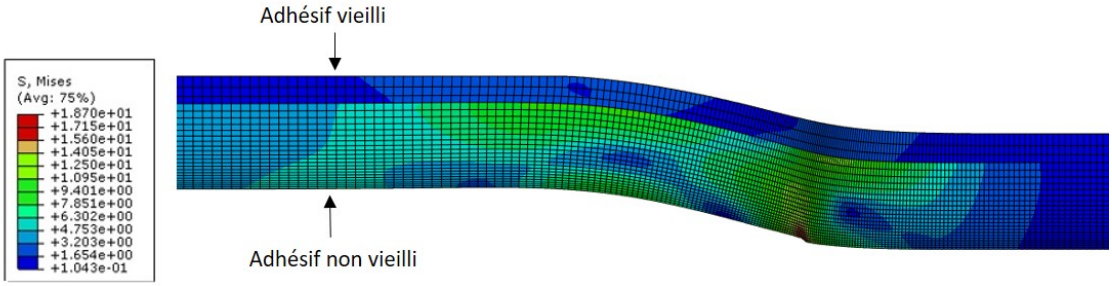


FIGURE *4.3.7* – ***Modèle d'un essai de blister vieilli à 25%***

Pour chaque modèle, les contraintes et les déformations ont été extraites à l'interface adhésif-substrat. Elles sont comparées dans les figures 4.3.8 et 4.3.9 ci-dessous. La chute brutale du taux de restitution d'énergie a été observée entre une éprouvette non vieillie et une éprouvette vieillie avec un taux d'absorption de 25%. Lorsque l'on observe les figures 4.3.8 et 4.3.9, on constate qu'il n'y a pas d'abattement des caractéristiques mécaniques, aussi important. Cependant, le passage de la rupture cohésive à la rupture adhésive implique la présence d'eau à l'interface ou d'un abattement important des propriétés mécaniques de l'adhésif, entrainant une adhésion moins forte.

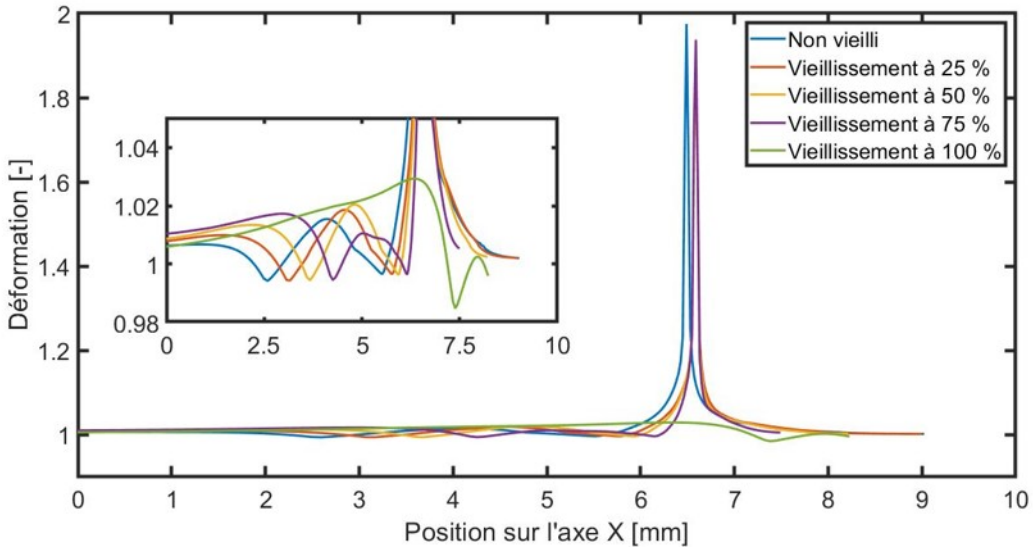


FIGURE *4.3.8* – ***Évolution de la déformation à l'interface adhésif-substrat***

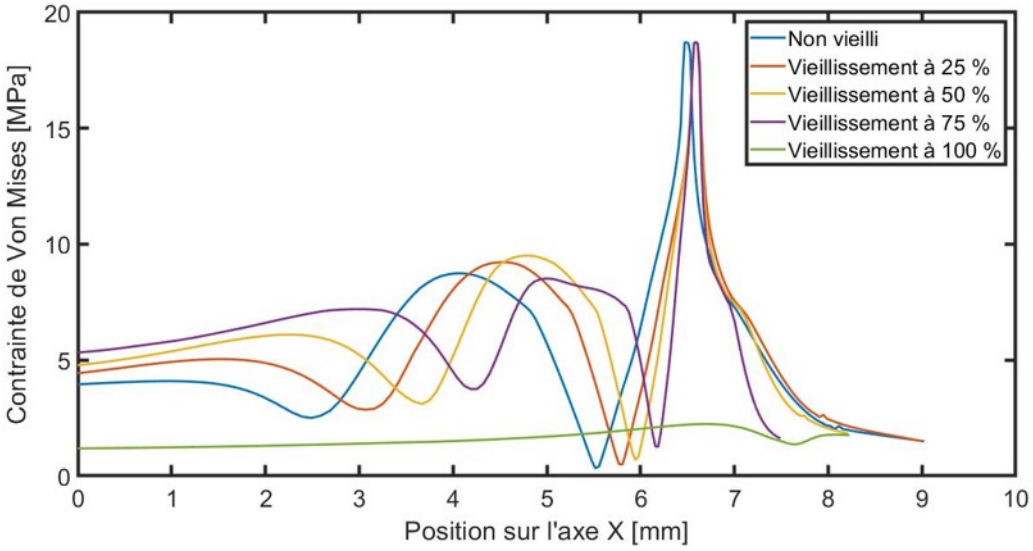


FIGURE *4.3.9* – ***Évolution de la contrainte de Von Mises à l'interface adhésif-substrat***

4 Conclusion

La campagne d'essai portant sur l'étude de l'effet des paramètres d'essais a montré que le choix des paramètres est primordial pour le bon déroulement du test. En effet, une vitesse d'injection et une hauteur de gap trop importantes vont engendrer des ruptures au travers de l'adhésif et par conséquent l'arrêt de l'essai. Pour le bon déroulement de l'essai et des longueurs de fissure allant au bout de l'éprouvette de blister confiné avec la SW EC-2216©, la vitesse d'injection ne doit pas dépasser 0,5 mL/min et une hauteur de gap de l'ordre de la demi-épaisseur de l'adhésif. La campagne d'essais qui a suivi portait sur l'impact du vieillissement des éprouvettes. Dans un premier temps, les essais EIS ont démontré que les résultats concernant la cinétique d'absorption concordaient avec les résultats de gravimétrie sur des coupons de colle massique. Dans un second temps, la campagne de vieillissement a porté sur l'évolution de l'adhésion des éprouvettes de blister. Pour la mener à bien, les éprouvettes ont été testées à différents temps de vieillissement afin d'observer quand la rupture passait de cohésive à adhésive. L'étude a montré que le passage de cohésif à adhésif se faisait rapidement et entre 30h et 40h d'immersion. Cet abattement du taux de restitution d'énergie a été comparé à l'abattement des propriétés mécaniques de l'adhésif. La comparaison a montré les abattements d'énergies, de contraintes et de module d'élasticité se regroupaient autour d'une courbe de tendance comme pour les travaux réalisés par Popineau sur la SW EC-2216©.

Les différentes modélisations réalisées en parallèle des essais mécaniques ont permis d'apporter des réponses supplémentaires aux différents phénomènes observés lors des tests, telle que la présence de déformations importantes dans l'épaisseur du joint au niveau du front de fissure lors des essais avec une distance revêtement/contre plaque équivalente à l'épaisseur de l'adhésif. Par ailleurs, malgré le fait qu'un modèle avec propagation de fissure n'est pu être mis en place, le calcul du travail W=P.V a permis de retrouver des taux de restitution d'énergie du même ordre de grandeur. Pour cela, la propagation de la fissure a été simulée en créant deux modèles avec une variation de la longueur de la fissure.

Chapitre

5 Conclusion et perspectives

1 Conclusion finale

Cette thèse porte sur la mise en place d'un essai pour adhésifs structuraux permettant de caractériser la durabilité d'un assemblage collé et d'accélérer le vieillissement de l'adhésif par rapport à des essais de caractérisations communs dans le monde de l'adhésif. L'objectif est de mettre en place un essai de blister plus communément utilisé pour des adhésions faibles de type peintures, revêtement ou encore ruban adhésif. Cet essai permet d'avoir un accès unilatéral à l'adhésif et par conséquent de pouvoir à la fois solliciter mécaniquement l'adhésif tout en le vieillissant.

Tout d'abord des essais de caractérisations élémentaires de type : traction, DMA, gravimétrie, pull off, perte au feu ainsi que des micrographies ont été réalisés sur deux adhésifs époxy (chapitre 2), le premier étant l'adhésif SW EC-2216© et le second l'EA9394©. L'adhésif SW EC-2216© est un adhésif souple et très sensible à la température, ce qui facilite les essais de blister de par le niveau de déformation pouvant être atteint. L'EA9394© est un adhésif beaucoup plus rigide contenant des charges d'aluminium. L'utilisation de ces deux adhésifs a permi de voir les limites de l'essai de blister en fonction de la rigidité de l'adhésif utilisé. Les données récoltées lors de ces essais ont permis d'obtenir les caractéristiques mécaniques des adhésifs dans le but de pouvoir les rentrer par la suite dans les différentes modélisations numériques. Par ailleurs, des essais de traction avec vieillissement ont été réalisés afin d'observer l'abattement des propriétés mécaniques et de comprendre les phénomènes observés lors d'essais de blister vieillis.

Une grande partie du travail a porté sur la mise en place de l'essai et la méthodologie qui en découle. Le montage de l'essai de blister a été conçu de manière à pouvoir passer d'un essai de blister classique (*pressurized blister test*) à un essai de blister confiné (*constrained blister test*) permettant de limiter la déformation de l'adhésif. Le chapitre 3

discute de l'analyse de cet essai de blister à l'aide de la prise d'images au cours de l'essai permettant de suivre le front de fissure. En effet, contrairement à des essais de types DCB, la fissure n'est pas visible car située sous le revêtement de colle. La configuration du montage utilisé est la configuration confinée. Les résultats obtenus lors de la campagne d'essai ont permis de montrer que l'on peut retrouver des taux de restitution d'énergie comparable à l'essais DCB, qui est l'essai de référence dans ce travail. Et ce, malgré le fait que les essais ont un état mécanique différent puisque l'essai DCB est un essai de rupture en mode I et l'essai de blister est un essai de rupture en mode mixte. Il a été démontré que dans la mixité de mode de l'essai de blister, le mode I est prépondérant par rapport au mode II qui diminue au cours de l'avancée de la fissure.

Une fois la méthodologie d'analyse de l'essai validée, une étude sur l'impact des paramètres d'essai (distance adhésif-contre plaque, vitesse d'injection de la pression) a été réalisée (chapitre 4). Cette étude a montré l'importance des paramètres dans le bon déroulement de l'essai. En fonction du gap et de la vitesse d'injection appliquée, la fissuration de l'adhésif pourra ou non avoir lieu. Malgré un adhésif particulièrement souple, la fissuration de l'adhésif SW EC-2216© dans notre cas est sensible aux paramètres. Les essais avec l'EA9394 ont montré les limites de l'essai qui nécessite une certaine déformation amenant par la suite à la fissuration de l'adhésif au niveau de l'interface métal-adhésif. L'EA9394© étant trop rigide, la rupture à lieu au travers de l'épaisseur, en cause, sa déformation très faible ($\approx 1\%$). L'objectif final de cet essai étant le couplage de l'essai avec un essai EIS pour suivre le vieillissement, une campagne d'essai avec des éprouvettes vieillies a été menée. Cette étude a permis de mettre en évidence, l'accélération du vieillissement de l'adhésif au niveau de l'interface. Elle a également permis de mettre en évidence le lien entre les caractéristiques mécaniques de l'adhésif telles que le module d'élasticité et la limite à rupture au taux de restitution d'énergie après différents temps de vieillissements.

Les modélisations réalisées avaient pour objectif de mettre en évidence la raison pour laquelle certains revêtements se fissuraient au travers de l'épaisseur. De grandes déformations ont ainsi pu être observées grâce à ces modèles au sein du revêtement au niveau du front de fissure. L'objectif de ces simulations était également de calculer le taux de restitution d'énergie à l'aide du calcul du travail W. On constate qu'en simulant une avancée de fissure et en calculant le travail P.V, il est possible de retrouver des taux de restitution d'énergie proches de ceux calculés lors des essais expérimentaux.

2 Perspectives

Le chapitre portant sur l'état de l'art en début de manuscrit présente les différents concepts qui ont pu être utilisés durant cette thèse, que ce soit caractérisation mécanique, essais de la mécanique de la rupture d'assemblage collés et les effets du vieillissement sur la durabilité des joints et plus précisément des polymères. Cependant, une partie de l'étude de la durabilité du collage à l'aide de l'essai de blister n'a pas pu être menée à son terme.

2.1 Caractérisation mécanique

Les essais mécaniques de caractérisation élémentaire présentés dans le chapitre 2 permettent d'identifier un grand nombre de caractéristiques mécaniques. Cependant, des phénomènes visqueux ont lieu lors de l'utilisation de polymères tels que les adhésifs. Pour compléter les données déjà récoltées, une étude rhéologique doit être réalisée avec des essais à différentes vitesses.

2.2 Couplage des essais blister et EIS

Comme expliqué plus tôt, l'essai de blister permet d'avoir un accès unilatéral à l'adhésif. De ce fait, les études de vieillissement sont beaucoup moins longues. L'une des perspectives qui était envisagée avec cet essai était le couplage avec l'essai d'impédance électrochimique (voir figure 5.2.1). Les essais de vieillissement précédemment présentés nous ont permis d'avoir une première estimation du taux de saturation à partir duquel on passe d'une rupture cohésive à une rupture adhésive. Cependant, cette approximation se situe dans une fourchette de temps de quelques heures. Le couplage à l'essai EIS permettrait d'avoir une estimation plus précise de la quantité d'eau absorbée nécessaire avant un changement de rupture. En effet, cet essai permet de suivre très précisément l'évolution du taux de saturation. En réalisant simultanément des essais mécaniques sur une éprouvette de blister sans aller au bout de la limite de la longueur de fissure, il serait possible d'observer ce changement.

Pour cela, une autre contreplaque a été imaginée afin de pouvoir réaliser ce couplage comme le montre la figure 5.2.2. Contrairement à la contre plaque basique, celle-ci possède une gorge dans laquelle un fil de platine a été collé. Ce fil est disposé de façon circulaire (voir figure 5.2.2) afin de répartir de manière uniforme les courants électriques lors de l'essai EIS. Le fil de platine servira d'électrode de contrôle tandis que le substrat sur lequel l'adhésif est collé servira d'électrode de travail, comme lors des essais d'impédance. La valve par laquelle sort le fil de platine servira également d'évacuation pour l'eau lorsque le film de colle viendra se plaquer sur la contre plaque.

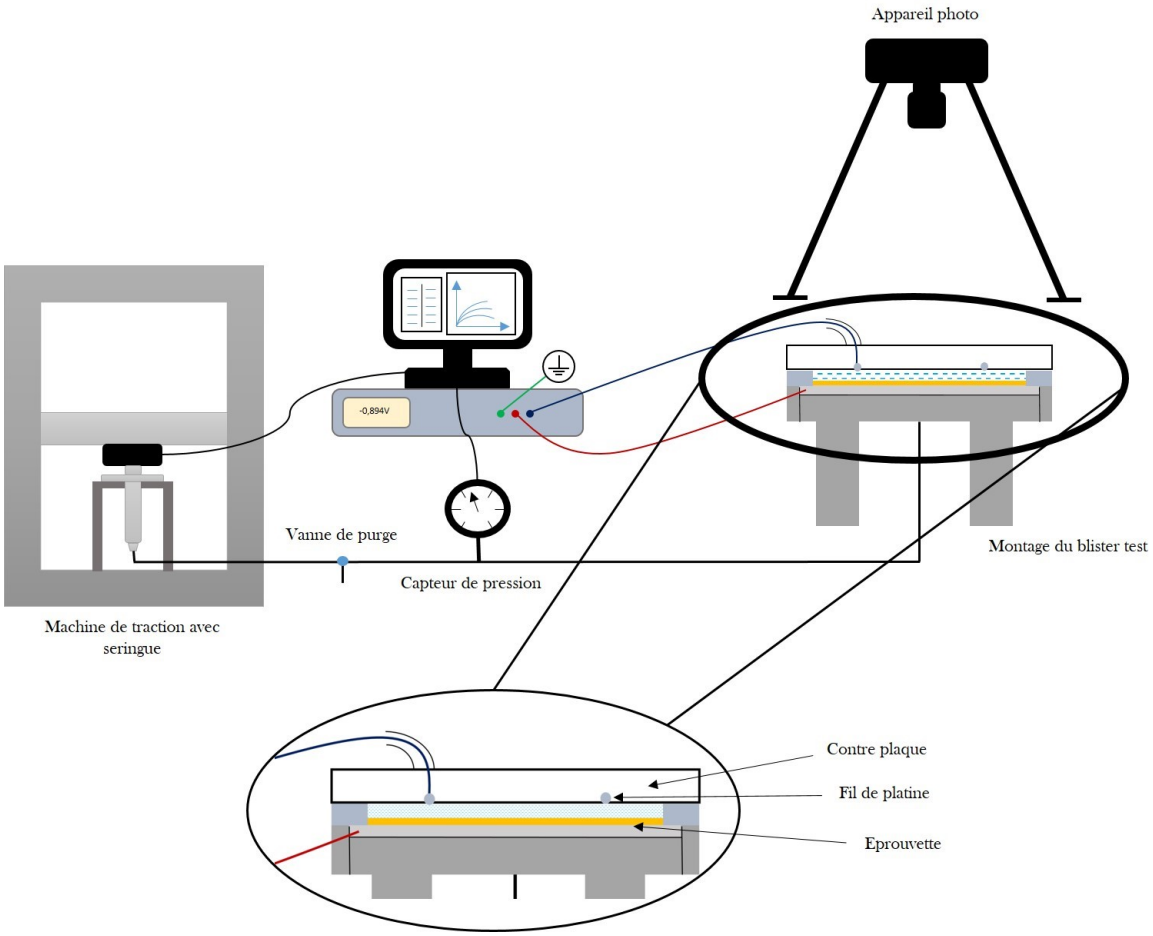


FIGURE *5.2.1* – ***Schématisation de l'essai EIS avec l'essai de blister***

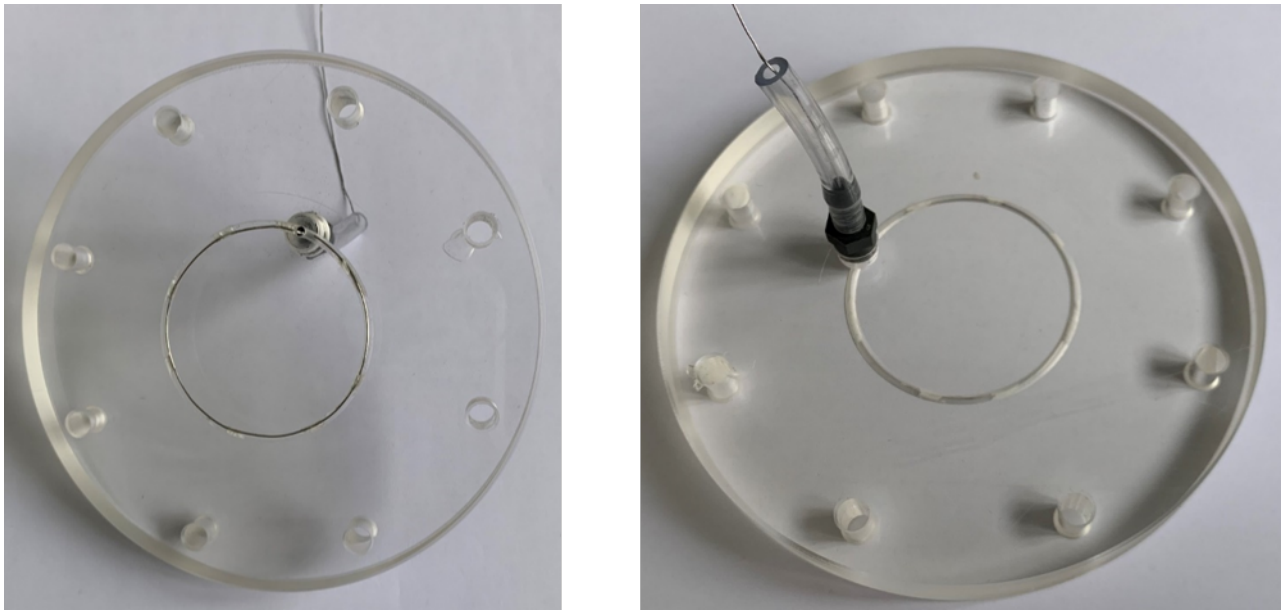


FIGURE *5.2.2* – ***Schématisation du couplage de l'essai EIS avec l'essai de blister***

2.3 Modélisation numérique de l'essai de blister

Afin d'améliorer le modèle numérique par éléments finis, un modèle comprenant : propagation de fissure, de pression et couplage avec un transport de matière (déformation hygroscopique, évolution de la loi de comportement), doit être mis en place (voir figure 5.2.3). Par ailleurs, le calcul de l'énergie élastique et dissipée dans le revêtement doit être calculée afin de s'assurer des hypothèses faites lors des essais expérimentaux pour lesquels l'énergie élastique et dissipée est négligée.

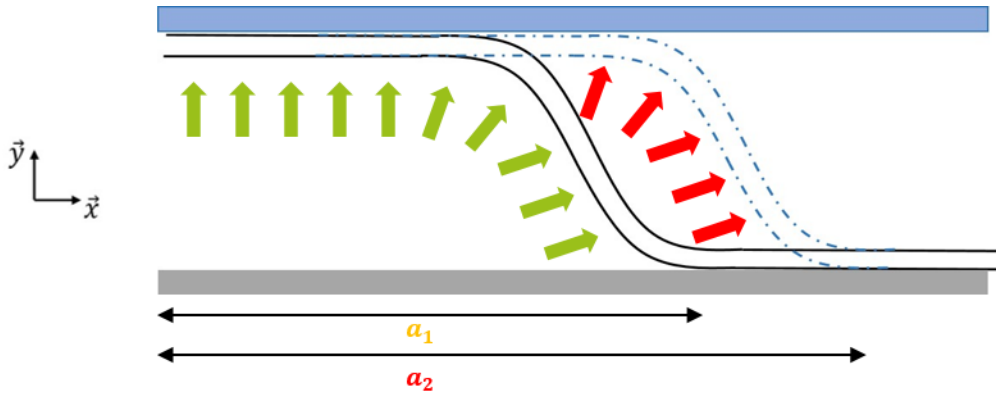


FIGURE *5.2.3* – ***Schématisation du modèle par éléments finis avec propagation de fissure***

Annexe 1

Bostik
smart adhesives

SAF 30 MIB

TWO COMPONENT METHACRYLATE

KEY FEATURES

- Metal Bonding
- High temperature and impact resistance
- Non-sag, application on vertical surfaces
- Permanent toughness even after ageing
- Minimal surface preparation
- Long open time

DESCRIPTION

The SAF range is made of patented methacrylate adhesives and shows unmatched performance in term of resistance and flexibility. These adhesives have been designed for bonding a wide range of dissimilar substrates including metals and plastics as well as composite materials for industrial applications. The outstanding properties of the SAF range allow structural bonding while keeping flexibility and fatigue resistance.

The SAF range products have been developed to resist the most aggressive environments and extreme temperatures. It shows unprecedented results facing weathering and ageing.

RANGE OF APPLICATION

The SAF 30 MIB is recommended for the followed substrates:

Steel	Elium	ABS
Stainless Steel	Vinyester	PS
Powder coated steel	Epoxy	PVC
Aluminium	DCPD	PC
Polyester	PMMA	-

PRODUCT CHARACTERISTICS

PRODUCT CHARACTERISTICS	
Characteristics	**SAF 30 MIB**
System	Two component 10:1 Volume Ratio
Polymerization	Room Temperature
Operating temperature	-40°C to 200°C
Elongation	60 %

ADHESIVE PROPERTIES

PHYSICAL PROPERTIES	
PROPERTIES	
Appearance	Off White
Density	1.02
Viscosity Brookfield at 23°C [mPa.s]	A: 90000-160000[1] B: 40000-80000[2]
Type	Non-sag

CURING PROPERTIES	
PROPERTIES	**SAF 30 MIB**
Open time [min]	6-8
Fixture time @ 24°C [min]	15-30
Full Cure [hours]	24

MECHANICAL PROPERTIES	
PROPERTIES	**SAF 30 MIB**
Lap Shear strength [MPa][4]	17
Tensile Strength at break [Mpa][3]	10-12
Tensile Modulus [Mpa]	150-250
Hardness [Shore D]	60
% elongation at break[3]	60

WEATHERING AND AGEING RESISTANCE

LAP SHEAR STRENGTH (Mpa) [4]		
Substrates	**Before ageing cycles**	**After ageing cycles**
Aluminium 6060	17.0 CF	18.1 CF
Aluminium 6061	16.0 CF	16.7 CF
Aluminium 1050A	14 CF	-
Stainless steel	16 CF	17.3 CF
Steel	16.5 CF	18.0 CF
PMMA	Substrate failure	-
ABS	Substrate failure	-
FRP	Delamination failure	Delamination failure

NOTES

1. Brookfield viscosity (mPa.s) mobile T-D at 10trm
2. Brookfield viscosity (mPa.s) mobile RV7 @10trm
3. With *ISO 527-IA*
4. *ISO 4587*
5. CF: Cohesive Failure

SURFACE PREPARATION

Use AEC T700 to remove grease, contamination or poorly adhering oxides from metal surfaces. Most plastics require a simple cleaning before bonding. Some may require sanding for better performances.

PRECAUTIONS

Adhesive contains methacrylate monomers and is flammable. Materials must be stored in cool place away from sources of heat. During the polymerization, the chemical reaction causes a typical smell, please use the product in a well-ventilated area.
When the adhesive two components are mixed, an exothermic reaction can occur and generates heat. The amount of heat is dependent on the mass and thickness of the mixed product. It can reach a maximal temperature of 100°C.
Adhesives contain chemical materials, prevent contact with skin and eyes. In case with skin contact, wash with soap and water. In case of eye contact, flush with water and seek immediate medical attention. Do not swallow and keep away from children.

Read material Safety Data Sheet before handling or using this product.

APPLICATION

The optimum qualities are obtained at room temperature, between 12°C and 35°C without post-curing.
Follow the instructions on the product operating guide or contact your Bostik representative for any information concerning product use, dispensing equipment or substrates application.

STORAGE

The SAF 30 MIB shelf life is 9 months in unopened original packaging. The product may be stored in a closed container in a dry place at temperature between 15°C and 30°C.
Exposure to higher or lower temperature will result in a reduction of the stated shelf life.

PACKAGING

The SAF 30 MIB adhesive is available in 50mL and 490mL side by side cartridges, 20L pails or 200L drums.
SAF 30 MIB 50mL cartridges require the use of M5.4/16 mixers.
SAF 30 MIB 490mL cartridges require the use of MFX10-18 mixers.

For packaging information please call your Bostik sales or technical representative.

LIMITED WARRANTY

To the maximum extent allowed by law, Bostik disclaims all other express or implied warranties, including without limitation warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Unless otherwise stated in the limited warranty, the sole remedy for breach of warranty is replacement of the product or refund of the buyer's purchase price. Bostik disclaims any liability for direct, incidental, consequential, or special damages to the maximum extent allowed by law. Disclaimers of implied warranties may not be applicable to certain classes of buyers and some states do not allow the exclusion or limitation of incidental or consequential damages, so the above limitations may not apply to you. It is the buyer's obligation to test the suitability of the product for an intended use prior to using it. The Limited Warranty extends only to the original purchaser and is not transferable or assignable. Any claim for a defective product must be filed within 30 days of discovery of a problem, and must be submitted with written proof of purchase.

AEC Polymers
6 Rue Guy Pellerin
33114 Le Barp, France
www.bostik.com/aecpolymers

This document supersedes all previously published literature.
23.02.17

Bostik S.A.
253, avenue du Président Wilson, 93211 La Plaine Saint-Denis cedex
Phone : +33 (0)1 55 99 90 00 Fax : +33 (0)1 55 99 90 01
www.bostik.com

COULEX LG 59A TECHNICAL DATA SHEET, APRIL 2014

Annexe 2

Scotch-Weld™ 2216 B/A

Colle structurale époxyde

Fiche Technique

Novembre 2016
Dernière version : Octobre 2010

Description du Produit

La colle structurale 3M™ Scotch-Weld™ 2216 B/A est une colle époxyde bi-composants qui polymérise à température ambiante. Elle est conçue pour les emplois nécessitant une très grande flexibilité.

Caractéristiques principales

- Polymérise à température ambiante (20 à 25°C)
- Polymérisation pouvant être accélérée par l'apport de chaleur
- Base et accélérateur de teintes différentes facilitant le mélange
- Grande résistance au pelage

Propriétés physiques

	Base (Part B)	Accélérateur (Part A)
Base	Epoxyde modifié	Amine modifiée
Mélange - en poids - en volume	 5 2	 7 3
Couleur	Blanc	Gris
Densité(1) (g/cm^3)	1,36	1,29
Viscosité(2) (mPa.s)	126 000	52 000
Temps de travail(3)	180 minutes	

(1) Densité mesuré à l'aide d'un pycnomètre à 23°C.
(2) Viscosité mesuré à l'aide d'un viscosimètre Brookfield RVF à 24°C, 20 rpm, mobile 7.
(3) Temps maximum durant lequel l'adhésif reste utilisable pour un mélange de 100g à 23°C.

Performances

Cisaillement dynamique – EN 2243-1
Polymérisation 2 heures à 65°C

Substrat	Temp.	Valeur (MPa)
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	-55°C	22 CF
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	23°C	27 CF
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	80°C	6 CF

Mode de rupture :
AF : Rupture adhésive CF : Rupture cohésive SF : Rupture du substrat

Pelage Bell - ISO 2243-2
Polymérisation 2 heures à 65°C

Substrat	Temp.	Valeur (N/cm)
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	23°C	68,7 CF

Mode de rupture :
AF : Rupture adhésive CF : Rupture cohésive SF : Rupture du substrat

Conseils d'utilisation

Mélange :
Ne mélanger que la quantité d'adhésif nécessaire à l'utilisation pendant le temps de travail du mélange.

Mélanger soigneusement les 2 composants en poids ou en volume dans les proportions spécifiées. Continuer à mélanger pendant encore 15 secondes dès l'obtention d'une couleur uniforme.

Prendre soin de ne pas incorporer trop d'air lors du mélange, car l'air emprisonné dans l'adhésif produirait un joint poreux et affaibli.

Application :
L'application de la colle doit être réalisée pendant le temps de travail de la colle. La préparation d'une quantité importante de colle et/ou une température ambiante plus élevée réduira le temps de travail.

Procéder à l'assemblage des deux supports et laisser polymériser à 16°C ou plus jusqu'au durcissement. Un apport de chaleur, jusqu'à 66°C activera la polymérisation.

Préparation de surface

Les performances finales du collage dépendent directement de la qualité de la préparation des surfaces. Afin d'obtenir les performances maximales du produit, il est nécessaire de l'appliquer sur des surfaces parfaitement propres, sèches et non grasses.

Suggestions de méthodes de nettoyage pour les surfaces usuelles suivantes :

Acier :
- Enlever les poussières en essuyant avec un solvant tel que l'acétone ou l'alcool isopropylique*
- Sabler ou abraser en utilisant des abrasifs de grain fin
- Essuyer à nouveau avec un solvant pour enlever les particules*

En cas d'utilisation d'un primaire, celui-ci doit être appliqué dans les 4 heures qui suivent la préparation de surface.

Aluminium :
- Dégraissage alcalin, par exemple, Oakite n° 164 en solution à 10 % dans l'eau pendant 10 à 20 minutes à 85°C ± 5°C, et rinçage à l'eau immédiat et abondant.
- Traitement sulfochromique pendant 10 minutes à 65°C ± 3°C dans une des solutions suivantes :

	A	B
Eau distillée :	30 parts	30 parts
Acide sulfurique concentré :	10 parts	10 parts
Bichromate de sodium :	1 part	4 parts

- Rinçage à l'eau courante

- Séchage à l'air ambiant pendant 15 minutes puis à 65°C ± 5°C dans une étuve pendant 10 minutes.
Il est conseillé d'effectuer le collage ou l'application d'un primaire dans les 4 heures qui suivent la préparation de surface.

Plastiques / caoutchoucs :
- Nettoyer à l'alcool isopropylique*
- Abraser avec un abrasif grain fin
- Essuyer avec de l'alcool isopropylique*

Verre :
- Nettoyer à l'acétone ou du MEK
- Appliquer une fine couche (0,025 mm ou moins) de primaire Scotch-Weld 3901 sur le verre à coller et laisser sécher le primaire avant collage.

*Note : Lors de l'utilisation de solvants, éteindre toute flamme et respecter les instructions du fournisseur pour la manipulation de ces produits.

Conditions de stockage et durée de vie

Stocker le produit entre 16°C et 25°C et 40-65 % d'humidité relative dans son emballage d'origine.
Le produit peut être stocké jusqu'à 48 mois après sa date de production.

Note : La durée de vie du produit peut être réduite si le conditionnement d'origine n'est pas proprement fermé ou stocké dans un environnement à haute température ou humidité.

Remarques importantes

Le montage ou l'utilisation du produit 3M décrit dans le présent document implique des connaissances particulières et ne peut être réalisé que par un professionnel compétent. Avant toute utilisation, il est recommandé de réaliser des tests et/ou de valider la bonne adéquation du produit au regard de l'usage envisagé. Les informations et préconisations inclues dans le présent document sont inhérentes au produit 3M concerné et ne sauraient être appliquées à d'autres produits ou environnements. Les informations et données techniques dans le présent document sont des moyennes et ne doivent pas être utilisées à titre de spécifications. Toute action ou utilisation des produits faite en infraction de ces indications est réalisée aux risques et périls de leur auteur. Le respect des informations et préconisations relatives aux produits 3M ne dispense pas de l'observation d'autres règles (règles de sécurité, normes, procédures…) éventuellement en vigueur, relatives notamment à l'environnement et moyens d'utilisation. Le groupe 3M, qui ne peut vérifier ni maîtriser ces éléments ne saurait être tenu pour responsable des conséquences, de quelque nature que ce soit, de toute infraction à ces règles, qui restent en tout état de cause extérieures à son champ de décision et de contrôle. Les conditions de garantie des produits 3M sont déterminés dans les documents contractuels de vente et par les dispositions impératives applicables, à l'exclusion de toute autre garantie ou indemnité.

Pour utilisation industrielle uniquement.
Se référer à la fiche de données de sécurité pour toutes les informations relatives à la protection de la santé, de la sécurité et de l'environnement sur le lieu de travail avant toute utilisation.

Annexe 3

LOCTITE Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO
Epoxy Paste Adhesive
(KNOWN AS Hysol EA 9394)

INTRODUCTION
LOCTITE EA 9394 AERO is a two-part structural paste adhesive, which cures at room temperature and possesses excellent strength to 350°F/177°C and higher. Its thixotropic nature and excellent high temperature compressive strength also make it ideal for potting, filling and liquid shim applications. LOCTITE EA 9394 AERO is qualified to MMM-A-132 Rev A, Type I, Class 3.

The mechanical properties in this data sheet are also valid for LOCTITE EA 9394S AERO. LOCTITE EA 9394S AERO is only available in Semkits and differs from LOCTITE EA 9394 AERO as it has 1 part less thixotrope in the Part B to aid packaging. All other mechanical and handling properties similar.

FEATURES
- Room Temperature Cure
- Good Gap Filling Capabilities
- 350°F/177°C Performance
- Potting Material
- Room Temperature Storage
- Outstanding Mechanical Properties
- Long Pot Life
- Low Toxicity

Uncured Properties

	Part A	Part B	Mixed
Color	Gray	Black	Gray
Viscosity, 77°F	4000-8000 Poise	200-700 Poise	1600 Poise
Brookfield, HBT	Spdl 7 @ 20 rpm	Spdl 4 @ 20 rpm	Spdl 5 @ 20 rpm
Viscosity, 25°C	400-800 Pa·S	20-70 Pa·S	160 Pa·S
Brookfield, HBT	Spdl 7 @ 2.09 rad/sec	Spdl 4 @ 2.09 rad/sec	Spdl 5 @ 2.09 rad/sec
Density (g/ml)	1.50	1.00	1.36
Shelf Life			
@ <77°F/25°C	1 year	1 year	

This material will normally be shipped at ambient conditions, which will not alter our standard warranty, provided that the material is placed into its intended storage upon receipt. Premium shipment is available upon request.

Henkel

LOCTITE EA 9394 AERO
Epoxy Paste Adhesive
(KNOWN AS Hysol EA 9394)

Handling
Mixing - This product requires mixing two components together just prior to application to the parts to be bonded. Complete mixing is necessary. The temperature of the separate components prior to mixing is not critical, but should be close to room temperature (77°F/25°C).

Mix Ratio	Part A	Part B
By Weight	100	17

Note: Volume measurement is not recommended for structural applications unless special precautions are taken to assure proper ratios.

Pot Life (450 gram mass) 90 minutes @ 75°F/25°C
Method - ASTM D 2471 in water bath.

Application
Mixing - Combine Part A and Part B in the correct ratio and mix thoroughly. THIS IS IMPORTANT! Heat buildup during or after mixing is normal. Do not mix quantities greater than 450 grams as dangerous heat buildup can occur causing uncontrolled decomposition of the mixed adhesive. TOXIC FUMES CAN OCCUR, RESULTING IN PERSONAL INJURY. Mixing smaller quantities will minimize the heat buildup.

Applying - Bonding surfaces should be clean, dry and properly prepared. For optimum surface preparation consult the LOCTITE Surface Preparation Guide. The bonded parts should be held in contact until the adhesive is set. Handling strength for this adhesive will occur in 24 hours @ 77°F/25°C, after which the support tooling or pressure used during cure may be removed. Since full bond strength has not yet been attained, load application should be small at this time.

Dual Cartridge Application
We recommend that you do not precondition the kits, dispense adhesive at ambient temperature. If pre-heating is required for the cartridge kits, do not exceed 90°F for a maximum time of four hours.

- Do not assemble the static mixer onto the cartridge while conditioning.
- Do not place the assembled cartridges upright in the oven.
- Seat kit into the cartridge sleeve/tray and ensure proper placement against the gun plungers. **Misalignment during triggering of the plungers can result in kit damage.**
- Burp the adhesive at **low pressure** prior to dispensing through the static mixer.
    - Allows for both Piston, A & B sides to be equally level during initial dispensing, thus preventing an adhesive backflow.
    - It's possible that the Piston-B Side may be unleveled with the Piston-A side due to the heating & positioning of the cartridge. The Part B resin viscosity is much lower than the Part A resin viscosity 200 ml kit failures will occur if the inlet pressure is set too high while triggering the plungers.
- Start the plungers at **low pressure (20 psi)** then increase to the desired pressure
- Over heating of the cartridge in an oven and then applying high pressure can result in **kit damage and/or resin blowback.**

Henkel

- Do not allow the adhesive to sit in the static mixer unattended for more than 90 minutes.
    - The material is curing within the static mixer and when pressure is re-applied back onto the plungers, back pressure will occur and potentially result in cartridge failure.

Failure to follow the recommended procedures stated in this TDS will void the Warranty of the Adhesive.

Note: Special precautions are recommended to minimize carbonate formation in large assemblies subject to extended open times in humid environments. A special memo is available upon request from Henkel providing users with suggestions for minimizing carbonate formation.

Curing - LOCTITE EA 9394 AERO may be cured for 3 to 5 days @ 77°F/25°C to achieve normal performance. Accelerated cures up to 200°F/93°C (for small masses only) may be used as an alternative. For example, 1 hour @ 150°F/66°C will give complete cure.

Cleanup - It is important to remove excess adhesive from the work area and application equipment before it hardens. Denatured alcohol and many common industrial solvents are suitable for removing uncured adhesive. Consult your supplier's information pertaining to the safe and proper use of solvents.

Bond Strength Performance
Tensile Lap Shear Strength - tested per ASTM D1002 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 bare aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

	Typical Results	
Test Temperature, °F/°C	psi	MPa
-67/-55	3,300	22.7
77/ 25	4,200	28.9
180/82	3,000	20.7
200/93	2,900	20.0
250/121	2,300	15.8
300/149	1,600	11.0
350/177	1,200	8.3
400/204	600	4.1

After Exposure to/Test Temperature	Typical Results psi	MPa
Room Temperature Control (no exposure)	4,300	29.6
77°F/25°C Water - 7 days @77°F/25°C	4,100	28.2
Isopropyl Alcohol - 7 days @77°F/25°C	4,000	27.6
Hydraulic Oil - 7 days @77°F/25°C	4,100	28.2
JP-4 Fuel - 7 days @ 77°F/25°C	4,200	28.9

Peel Strength

T-Peel strength tested per ASTM D1876 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 AlClad aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results Lb/in	N/2 mm
77/25	5	22

Bell Peel strength tested per ASTM D3167 after curing for 7 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 AlClad aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results Lb/in	N/25mm
77/25	20	89

Service Temperature

Service temperature is defined as that temperature at which this adhesive still retains 1000 psi/6.9 MPa) using test method ASTM D1002 and is 350°F/177°C.

Bulk Resin Properties

Tensile Properties - tested using 0.125 inch/ 3.18 mm castings per ASTM D638.

Tensile Strength @ 77°F/25°C	6,675 psi	46.0 MPa
Tensile Modulus @ 77°F/25°C	615 ksi	4,237 MPa
Shear Modulus, dry @ 77°F/25°C	212 ksi	1,461 MPa
Shear Modulus, wet @ 77°F/25°C	149 ksi	1,027 MPa
Elongation at Break @77°F/25°C	1.66%	
Shore D Hardness, @ 77°F/25°C	88	
Tg dry	172°F	78°C
Tg wet	154°F	68°C

Compressive Properties - tested with rectangular specimens 0.5 in/12.7 mm width by 1.0 in/25.4 mm length by 0.5 in/12.7 mm height per ASTM D695.

Compressive Strength, °F/°C	psi	MPa
77/25	10,000	68.9

Electrical Properties - tested per ASTM D149, D150.

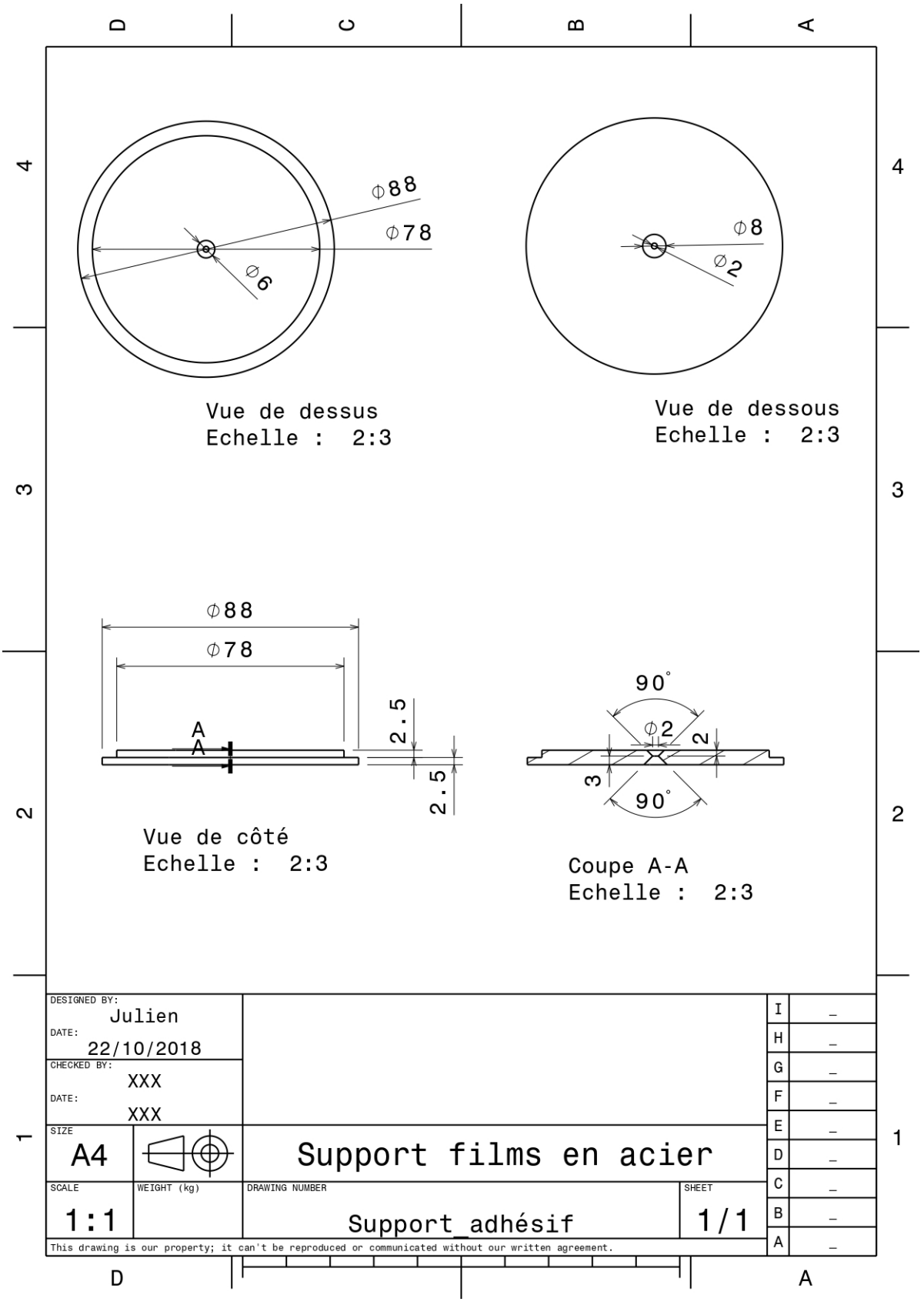
	0.1 KHz	1.0 KHz	10.0 KHz
Dielectric Constant	7.72	7.51	7.20
Dissipation Factor	.017	.022	.033
Thermal Conductivity	7.92×10^{-4} cal/sec-cm-°C		[0.331 W/(m•K)]
Volume Resistivity	4.05×10^{13} ohm-cm		[4.05×10^{11} ohm]
Surface Resistivity	4.60×10^{13} ohm		
Coefficient of Thermal Expansion	55.6µm/m°C @ 40°C 80.6µm/m°C @ 100°C		

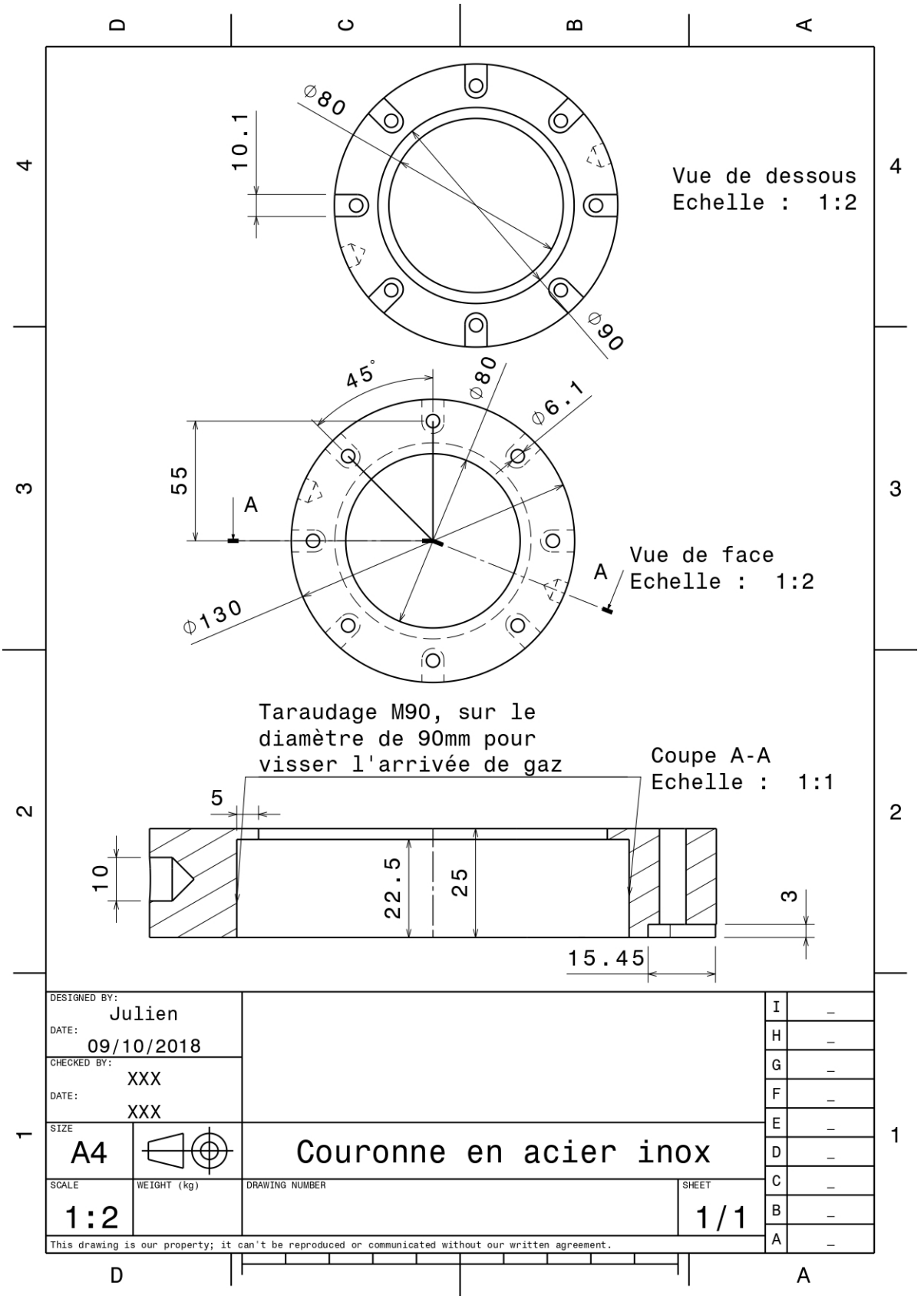
Handling Precautions
Do not handle or use until the Material Safety Data Sheet has been read and understood.
For industrial use only.

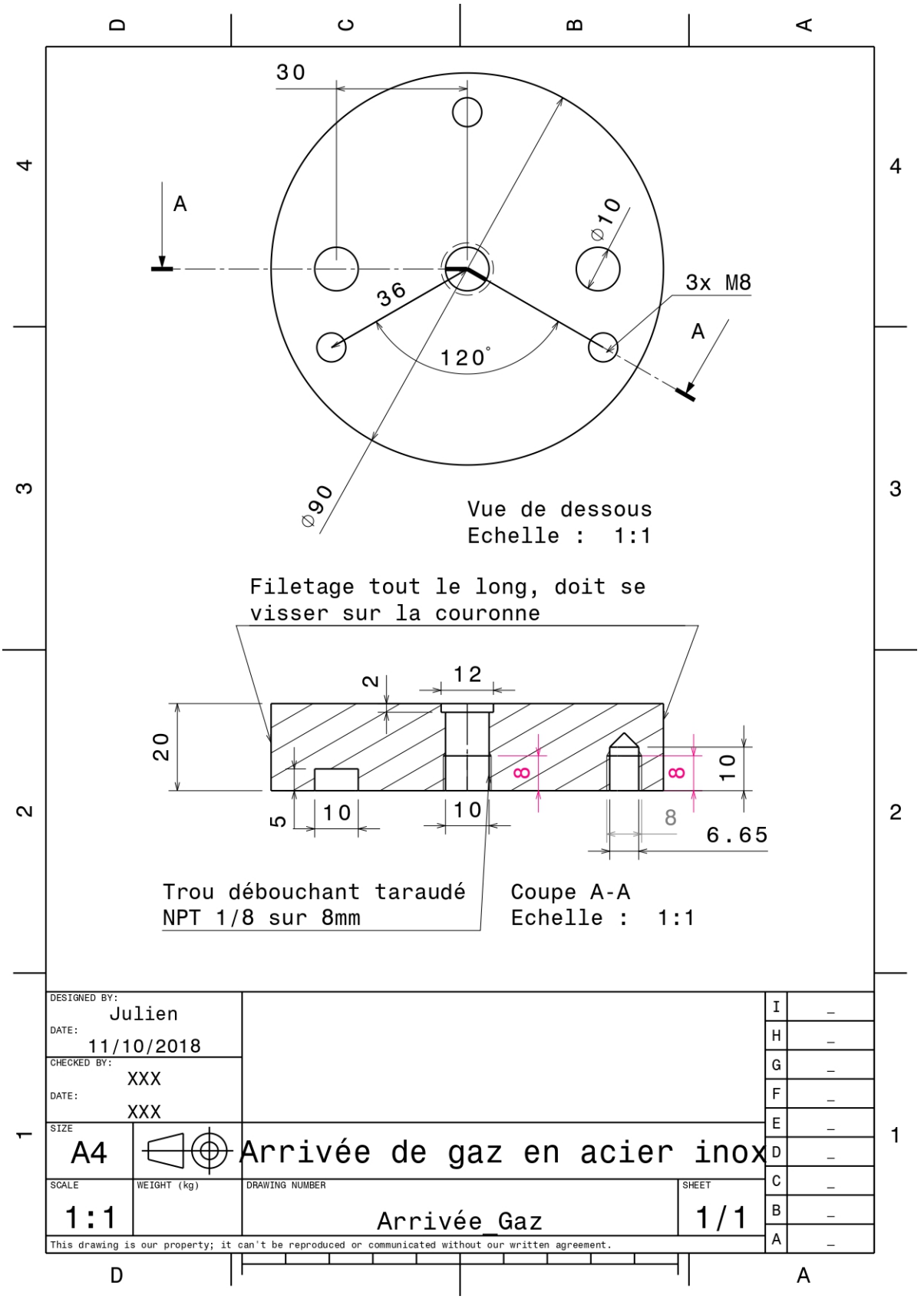
DISPOSAL INFORMATION
Dispose of spent remover and paint residue per local, state and regional regulations. Refer to HENKEL TECHNOLOGIES MATERIAL SAFETY DATA SHEET for additional disposal information.

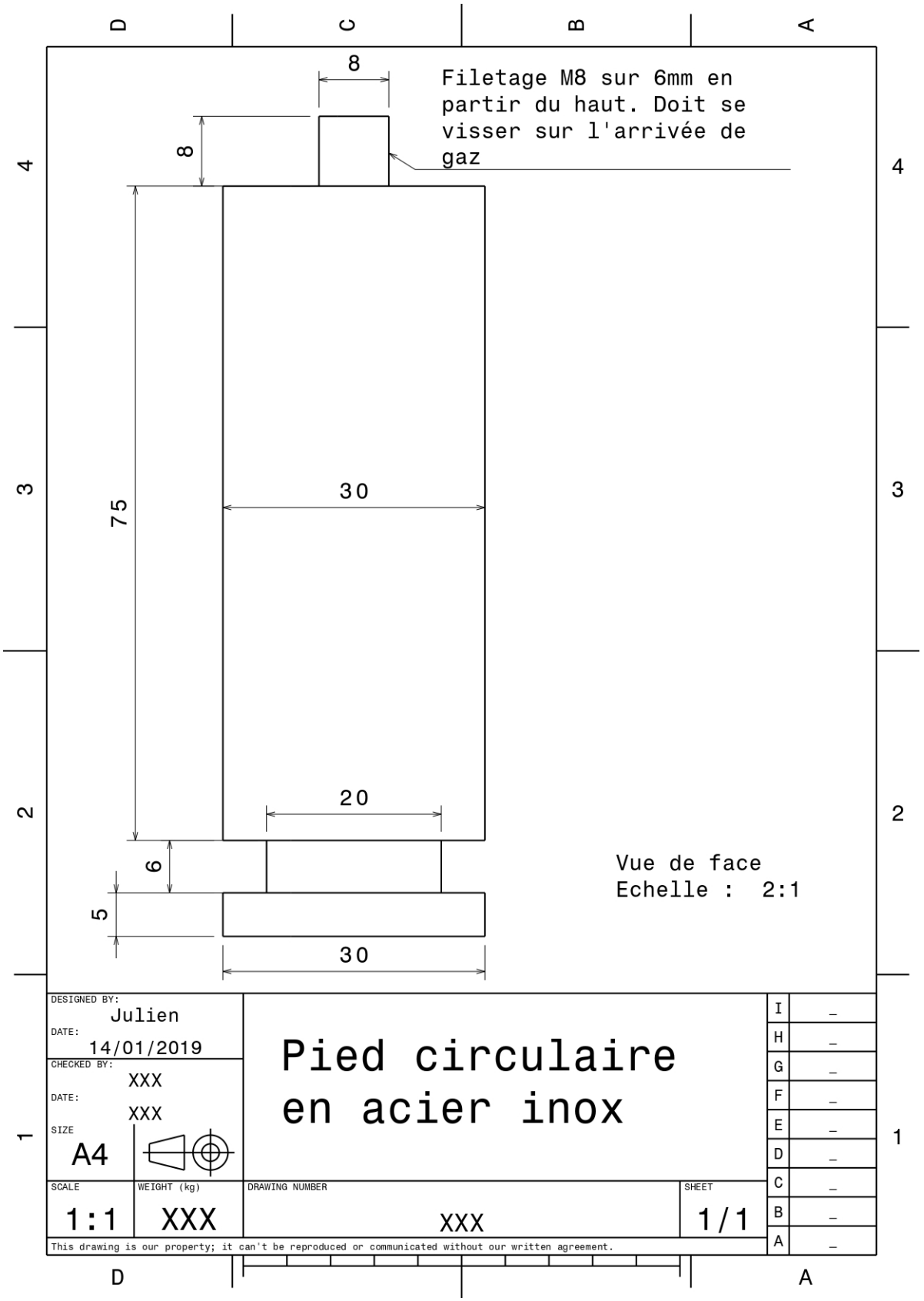
PRECAUTIONARY INFORMATION
General:
As with most epoxy based systems, use this product with adequate ventilation. Do not get in eyes or on skin. Avoid breathing the vapors. Wash thoroughly with soap and water after handling. Empty containers retain product residue and vapors so obey all precautions when handling empty containers.

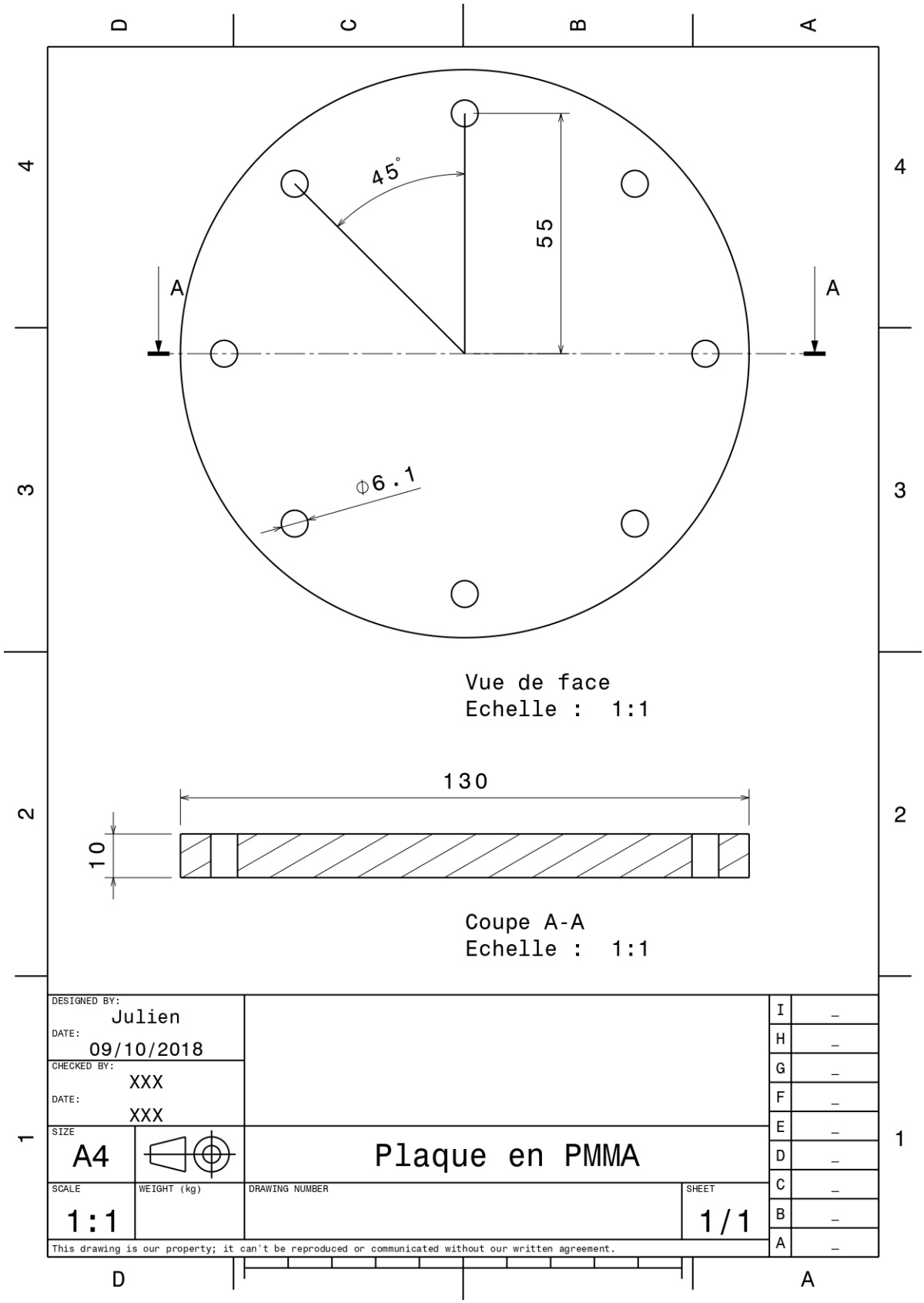
Annexe 4


D
C
B
A
4
3
2
1
ϕ88
ϕ78
ϕ6
Vue de dessus
Echelle : 2:3
ϕ8
ϕ2
Vue de dessous
Echelle : 2:3
ϕ88
ϕ78
A
A
2.5
2.5
Vue de côté
Echelle : 2:3
90°
ϕ2
2
3
90°
Coupe A-A
Echelle : 2:3
DESIGNED BY:
Julien
DATE:
22/10/2018
CHECKED BY:
XXX
DATE:
XXX
SIZE
A4
Support films en acier
SCALE
1:1
WEIGHT (kg)
DRAWING NUMBER
Support_adhésif
SHEET
1/1
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.
I
H
G
F
E
D
C
B
A


Ø80
10.1
Ø90
Vue de dessous
Echelle : 1:2
45°
Ø80
Ø6.1
55
A
A
Ø130
Vue de face
Echelle : 1:2
Taraudage M90, sur le
diamètre de 90mm pour
visser l'arrivée de gaz
Coupe A-A
Echelle : 1:1
5
10
22.5
25
3
15.45
DESIGNED BY:
Julien
DATE:
09/10/2018
CHECKED BY:
XXX
DATE:
XXX
SIZE
A4
Couronne en acier inox
SCALE
1:2
WEIGHT (kg)
DRAWING NUMBER
SHEET
1/1
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.
I
H
G
F
E
D
C
B
A


30
A
Ø10
3x M8
36
120°
A
Ø90
Vue de dessous
Echelle : 1:1
Filetage tout le long, doit se visser sur la couronne
2
12
20
8
8
10
5
10
10
8
6.65
Trou débouchant taraudé NPT 1/8 sur 8mm
Coupe A-A
Echelle : 1:1
DESIGNED BY: Julien
DATE: 11/10/2018
CHECKED BY: XXX
DATE: XXX
SIZE A4
Arrivée de gaz en acier inox
SCALE 1:1
WEIGHT (kg)
DRAWING NUMBER Arrivée_Gaz
SHEET 1/1
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.
I _
H _
G _
F _
E _
D _
C _
B _
A _


8
8
Filetage M8 sur 6mm en partir du haut. Doit se visser sur l'arrivée de gaz
75
30
20
6
5
30
Vue de face
Echelle : 2:1
DESIGNED BY:
Julien
DATE:
14/01/2019
CHECKED BY:
XXX
DATE:
XXX
SIZE
A4
Pied circulaire en acier inox
SCALE
1:1
WEIGHT (kg)
XXX
DRAWING NUMBER
XXX
SHEET
1/1
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.
I
H
G
F
E
D
C
B
A


D
C
B
A
4
3
2
1
45°
55
A
A
⌀6.1
Vue de face
Echelle : 1:1
130
10
Coupe A-A
Echelle : 1:1
DESIGNED BY:
Julien
DATE:
09/10/2018
CHECKED BY:
XXX
DATE:
XXX
SIZE
A4
Plaque en PMMA
SCALE
1:1
WEIGHT (kg)
DRAWING NUMBER
SHEET
1/1
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.
I
H
G
F
E
D
C
B
A

Bibliographie

[1] M. Ciccotti, B. Giorgini, D. Vallet, and M. Barquins. Complex dynamics in the peeling of an adhesive tape. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(2) :143–151, April 2004.

[2] P. Siboni. Adhésifs structuraux : Leurs avantages, le choix d'un adhésif et la mise en œuvre. *Matériaux & Techniques*, 82(10) :15–18, 1994.

[3] A.J. Kinloch. *Adhesion and adhesives : science and technology*. Springer Netherlands, 1987.

[4] Chantal Bretton and Gilbert Villoutreix. Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural. page 21, 2005.

[5] M. Halioui, A. Bonnard, and H.P. Lieurade. Caractérisation des adhésifs structuraux. *Matériaux & Techniques*, 79(11) :29–38, 1991.

[6] M D Banea and L F M da Silva. Adhesively bonded joints in composite materials : An overview. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L : Journal of Materials : Design and Applications*, 223(1) :1–18, January 2009.

[7] J.E. Gray and B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336(1) :88 – 113, 2002.

[8] P. Sabatier. *Protection contre la corrosion d'alliages de magnésium par des revêtements issus de la voie sol-gel*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2014.

[9] Lucas FM Da Silva, Andreas Öchsner, and Robert D Adams. *Handbook of adhesion technology*. Springer Science & Business Media, 2011.

[10] Maëlenn Aufray. Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux. page 29, 2019.

[11] JAMES W McBAIN. Cohesion and adhesion. *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, 3 :9, 1926.

[12] BV Derjaguin. Analysis of friction and adhesion iv. *The theory of the adhesion of small particles. Kolloid*, (69) :155–164, 1934.

[13] S. S. Voyutskiĭ. The Diffusion Theory of Adhesion. *Rubber Chemistry and Technology*, 33(3) :748–756, July 1960.

[14] Louis H Sharpe and Harold Schonhorn. Surface energetics, adhesion, and adhesive joints. ACS Publications, 1964.

[15] A.A. Griffith. *The phenomena of rupture and flow in solids*, pages 163–198. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1920.

[16] G. R. Irwin. *Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate*, pages 361–364. Journal of Applied Mechanics, 1957.

[17] Andre MT Van Der Putten. Controlled mechanical adhesion of electroless cu patterns. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(8) :2376, 1993.

[18] A.N. Gent and Lai S-M. Adhesion and autohesion of rubber compounds : Effect of surface roughness. *Rubber Chemistry and Technology*, 68(1) :13–25, March 1995.

[19] J. A. Greenwood. Reflections on and Extensions of the Fuller and Tabor Theory of Rough Surface Adhesion. *Tribol Lett*, 65(4) :159, December 2017.

[20] Yakov I Rabinovich, Joshua J Adler, Ali Ata, Rajiv K Singh, and Brij M Moudgil. Adhesion between nanoscale rough surfaces : I. role of asperity geometry. *Journal of colloid and interface science*, 232(1) :10–16, 2000.

[21] H Hertz, DE Jones, and GA Schott. Miscellaneous papers by h. hertz. *Jones and Schott, London, Macmillan*, 1896.

[22] Kenneth Langstreth Johnson, Kevin Kendall, and aAD Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences*, 324(1558) :301–313, 1971.

[23] Boris V Derjaguin, Vladimir M Muller, and Yu P Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and interface science*, 53(2) :314–326, 1975.

[24] Jacques Deruelle. Préparation des surfaces - Introduction. 1998.

[25] Gérard Béranger and Henri Mazille. Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements. Introduction. 2005.

[26] DM Brewis. *Surface analysis and pretreatment of plastics and metals*. Macmillan Publishing, 1982.

[27] AF Averill, J Ingram, and PF Nolan. Cleaning metal components after the montreal protocol—introductory review. *Transactions of the IMF*, 76(3) :81–89, 1998.

[28] T Smith and R Crane. Nde and effect of contamination and process errors on bond strength and durability. *SAMPE, P. O. BOX 613, AZUSA, CA.*, pages 25–38, 1980.

[29] SG Hong and FJ Boerio. Adhesive bonding of clean and oil-contaminated electrogalvanized steel substrates. *The Journal of Adhesion*, 49(1-2) :133–149, 1995.

[30] J Dean Minford and MINFORD JD. Comparative effect of surface contamination on the strength and performance of aluminum spot-welded or adhesive-bonded joints. 1981.

[31] M Debski, MER Shanahan, and J Schultz. Mechanisms of contaminant elimination by oil-accommodating adhesives part 1 : displacement and absorption. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 6(3) :145–149, 1986.

[32] GL Anderson. Continuum and fracture mechanical studies of contaminated bonding surfaces. *The Journal of Adhesion*, 41(1-4) :129–137, 1993.

[33] JD Venables, DK McNamara, JM Chen, TS Sun, and RL Hopping. Oxide morphologies on aluminum prepared for adhesive bonding. *Applications of surface science*, 3(1) :88–98, 1979.

[34] CL Olsson-Jacques, AR Wilson, AN Rider, and DR Arnott. Effect of contaminant on the durability of epoxy adhesive bonds with alclad 2024 aluminium alloy adherends. *Surface and interface analysis*, 24(9) :569–577, 1996.

[35] Martine Wéry. Décapage des métaux. 2001.

[36] Martine Wéry. Décapage chimique des surfaces métalliques. 2001.

[37] Martine Wéry. Décapage mécanique des surfaces métalliques. 2002.

[38] Jacques-Alain Petit, Yves Baziard, Valérie Nassiet, and Bouchra Hassoune-Rhabbour. Durabilité des assemblages collés - Approche prédictive. 2006.

[39] Pelage (test d'adhésion). https://fr.wikipedia.org/wiki/Pelage_(test_d%27adh%C3%A9sion).

[40] J. S. Obreimov. *Proc. Roy. Soc.*, 1930.

[41] S. Mostovoy and E. J. Ripling. Fracture toughness of an epoxy system. *Journal of Applied Polymer Science*, 10(9) :1351–1371, September 1966.

[42] J.A. Marceau, Y. Moji, and J.C. McMillian. Wedge test for evaluating adhesive-bonded surface durability. *Adhesives age*, 1977.

[43] J. Cognard. Use of the wedge test to estimate the lifetime of an adhesive joint in an aggressive environment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 6(4) :215–220, October 1986.

[44] J. Cognard. Quantitative Measurement of the Energy of Fracture of an Adhesive Joint Using the Wedge-Test. *The Journal of Adhesion*, 22(2) :97–108, June 1987.

[45] J. Cognard. Influence of water on the cleavage of adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 8(2) :7, April 1988.

[46] M. Budzik, J. Jumel, K. Imielińska, and M.E.R. Shanahan. Accurate and continuous adhesive fracture energy determination using an instrumented wedge test. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(7) :694–701, October 2009.

[47] M. Budzik, J. Jumel, K. Imielińska, and M. E. R. Shanahan. Fracture in Composite/Aluminium Joints of Variable Adhesive Properties. *The Journal of Adhesion*, 85(10) :736–754, September 2009.

[48] M. Budzik, J. Jumel, K. Imielińska, and M. E. R. Shanahan. Effect of adhesive compliance in the assessment of soft adhesives with the wedge test. *Journal of Adhesion Science and Technology*, pages 131–149, 2011.

[49] Julien Jumel, MK Budzik, N Ben Salem, and MER Shanahan. Instrumented end notched flexure–crack propagation and process zone monitoring. part i : Modelling and analysis. *International Journal of Solids and Structures*, 50(2) :297–309, 2013.

[50] Bamber Blackman, A.J. Brunner, and J.G. Williams. Mode ii fracture testing of composites : a new look at an old problem. *Engineering Fracture Mechanics*, 73 :2443–2455, 11 2006.

[51] BRK Blackman, AJ Kinloch, and M Paraschi. The determination of the mode ii adhesive fracture resistance, giic, of structural adhesive joints : an effective crack length approach. *Engineering Fracture Mechanics*, 72(6) :877–897, 2005.

[52] Zhenyu Ouyang and Guoqiang Li. Nonlinear interface shear fracture of end notched flexure specimens. *International Journal of solids and Structures*, 46(13) :2659–2668, 2009.

[53] MK Budzik, Julien Jumel, N Ben Salem, and MER Shanahan. Instrumented end notched flexure–crack propagation and process zone monitoring part ii : Data reduction and experimental. *International Journal of Solids and Structures*, 50(2) :310–319, 2013.

[54] Hiroshi Yoshihara. Mode i and mode ii initiation fracture toughness and resistance curve of medium density fiberboard measured by double cantilever beam and three-point bend end-notched flexure tests. *Engineering fracture mechanics*, 77(13) :2537–2549, 2010.

[55] A Szekrényes. Overview on the experimental investigations of the fracture toughness in composite materials hung. *Electron. J. Sci., Mech. Eng. Sec*, 2002.

[56] B. Blackman, J. P. Dear, A. J. Kinloch, and S. Osiyemi. The calculation of adhesive fracture energies from double-cantilever beam test specimens. *Journal of Materials Science Letters*, 10(5) :253–256, 1991.

[57] G R. Irwin. Critical energy rate analysis of fracture strength. Suppl. 33 :193s–198s, 01 1954.

[58] John J. Gilman. Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals. *Journal of Applied Physics*, 31(12) :2208–2218, December 1960.

[59] Jean-Baptiste Sauvage. *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les aa-semblages collés*. PhD thesis, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016.

[60] Dominique François. Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté. *Frottement, usure et lubrification*, March 2005.

[61] Evelyne Darque-Ceretti and Bernard Monasse. Mise en peinture des plastiques. page 17, 2010.

[62] Barbara Hammer, A. J. Perry, P. Laeng, and P. A. Steinmann. The scratch test adhesion of TiC deposited industrially by chemical vapour deposition on steel. *Thin Solid Films*, 96(1) :45–51, 1982.

[63] P. A. Steinmann and H. E. Hintermann. Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(6) :2394–2400, November 1985.

[64] J Valli. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6) :3007–3014, 1986.

[65] PJ Burnett and DS Rickerby. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin solid films*, 154(1-2) :403–416, 1987.

[66] AJ Perry. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin solid films*, 107(2) :167–180, 1983.

[67] PA Steinmann, Y Tardy, and HE Hintermann. Adhesion testing by the scratch test method : the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin solid films*, 154(1-2) :333–349, 1987.

[68] HE Hintermann. Adhesion, friction and wear of thin hard coatings. *Wear*, 100(1-3) :381–397, 1984.

[69] AJ Perry. Scratch adhesion testing : a critique. *Surface engineering*, 2(3) :183–190, 1986.

[70] Guillaume Berthout and X. Randall Nicholas. Tests de rayure. 2017.

[71] John Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, [Eng], 2d ed edition, 1975.

[72] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, and S. Roccotelli. The water ageing of unsaturated polyester-based composites : influence of resin chemical structure. *Composites*, 14(4) :387–392, October 1983.

[73] A. Chateauminois, B. Chabert, J.P. Soulier, and L. Vincent. Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites. *Composites*, 24(7) :547–555, October 1993.

[74] Sylvain Popineau and Martin E.R. Shanahan. Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(5) :363–370, August 2006.

[75] Mael Arhant, Pierre-Yves Le Gac, Maelenn Le Gall, Christian Burtin, Christophe Briançon, and Peter Davies. Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 91 :250–261, December 2016.

[76] T. S. Ellis and F. E. Kahasz. Enthalpy recovery and physical aging of polymer-diluent binary systems : A network epoxy and water. *Polym. Eng. Sci.*, 26(4) :290–296, February 1986.

[77] Michael J Adamson. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. page 10.

[78] Cuixian Chen, Binbing Han, Jiding Li, Tiangang Shang, Jian Zou, and Weijun Jiang. A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 187(1-2) :109–118, June 2001.

[79] O. Starkova, S.T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, and A. Aniskevich. Water transport in epoxy/MWCNT composites. *European Polymer Journal*, 49(8) :2138–2148, August 2013.

[80] J Verdu. Action de l'eau sur les plastiques| techniques de l'ingénieur. *AM3165*, 2000.

[81] Characterizing the toughness of an epoxy resin after wet aging using compact tension specimens with non-uniform moisture content. *Polymer Degradation and Stability*, 109 :319–326, 2014.

[82] Julien Mercier. *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*. PhD Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

[83] David A. Bond and Paul A. Smith. Modeling the Transport of Low-Molecular-Weight Penetrants Within Polymer Matrix Composites. *Applied Mechanics Reviews*, 59(5) :249–268, September 2006.

[84] F. Jacquemin, S. Freour, and R. Guillen. A Hygroelastic Self-consistent Model for Fiber-reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(5) :485–502, March 2005.

[85] Monitoring and simulations of hydrolysis in epoxy matrix composites during hygro-thermal aging. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 68 :184–192, 2015.

[86] OV Startsev, AS Krotov, BV Perov, and Yu M Vapirov. Interaction of water with polymers under their climatic ageing. In *Euromat-95*, pages 245–254, 1995.

[87] WW Harjoprayitno, H Hadavinia, and AJ Kinloch. Epoxy-moulded products : studying and increasing the interfacial adhesion. 1999.

[88] A N N Adams, A J Kinloch, R P Digby, and S J Shaw. 'Euradh' Conference, Cambridge UK, 1999' The Use of Organosilane Primers to Increase Joint Durability. page 7.

[89] D. H. Kaelble. A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria. *J. Appl. Polym. Sci.*, 18(6) :1869–1889, June 1974.

[90] A. J. Kinloch. Interfacial Fracture Mechanical Aspects of Adhesive Bonded Joints—A Review. *The Journal of Adhesion*, 10(3) :193–219, January 1979.

[91] E. H. Andrews and A. Stevenson. Adhesive Failure of Epoxy-Titanium Bonds in Aqueous Environments. *The Journal of Adhesion*, 11(1) :17–40, January 1980.

[92] Sadanand B Joshi, WILLIAM M BANKSb, David Hayward, Raymond Gilmore', and LAWRENCE W YATESd. Environmental Ageing of Adhesively- Bonded Joints. II. Mechanical Studies. page 19.

[93] R. A. Pethrick, P. Boinard, and W. M. Banks. Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, Part II : Dielectric study. *The Journal of Adhesion*, 78(12) :1015–1026, December 2002.

[94] M.P. Zanni-Deffarges and M.E.R. Shanahan. Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15(3) :137–142, July 1995.

[95] O. Lunder, F. Lapique, B. Johnsen, and K. Nisancioglu. Effect of pre-treatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(2) :107–117, April 2004.

[96] K. W. Allen, editor. *Papers presented at the 28th Annual Conference on Adhesion and Adhesives : held at the City University, London.* Number 15 in Adhesion. Elsevier Applied Science, London, 1991.

[97] W Brockmann. Adhesion in bonded alumim'um joints for aircraft construction. page 30.

[98] Elise Legghe, Emmanuel Aragon, Lénaïk Bélec, André Margaillan, and Denis Melot. Correlation between water diffusion and adhesion loss : Study of an epoxy primer on steel. *Progress in Organic Coatings*, 66(3) :276–280, November 2009.

[99] Sylvain Popineau, Corinne Rondeau-Mouro, Christine Sulpice-Gaillet, and Martin E.R. Shanahan. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24) :10733–10740, November 2005.

[100] K. W. Allen. A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion. *The Journal of Adhesion*, 21(3-4) :261–277, April 1987.

[101] W. Funke. Thin-layer technology in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 28(1) :3–7, May 1996.

[102] A.C Rouw. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. *Progress in Organic Coatings*, 34(1-4) :181–192, 1998.

[103] G.Z. Xiao and M.E.R. Shanahan. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39(14) :3253–3260, June 1998.

[104] Yifu Ding, Mojun Liu, Shanjun Li, Shuyong Zhang, Wei-Fang Zhou, and Bo Wang. Contributions of the Side Groups to the Characteristics of Water Absorption in Cured Epoxy Resins. page 5.

[105] Mamdouh Al-Harthi, Kevin Loughlin, and Ramazan Kahraman. Moisture diffusion into epoxy adhesive : testing and modeling. *Adsorption*, 13(2) :115–120, September 2007.

[106] T. C. Wong and L. J. Broutman. Water in epoxy resins Part II. Diffusion mechanism. *Polymer Engineering and Science*, 25(9) :529–534, June 1985.

[107] F Bellucci and L Nicodemo. Water transport in organic coatings. 49(3) :13, 1993.

[108] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, and H.W de Wit. The determination of coating performance with impedance measurements - ii. water uptake of coatings. 36(6) :957–977, 1994.

[109] C Perez, A Collazo, M Izquierdo, P Merino, and X R Novoa. Characterisation of the barrier properties of different paint systems part i. experimental set-up and ideal fickian diffusion. *Progress in Organic Coatings*, page 7, 1999.

[110] C Pérez, A Collazo, M Izquierdo, P Merino, and X R Nóvoa. Characterisation of the barrier properties of different paint systems part ii. non-ideal diffusion and water uptake kinetics. *Progress in Organic Coatings*, page 9, 1999.

[111] Małgorzata Krzak, Zbisław Tabor, Paweł Nowak, Piotr Warszyński, Anastasis Karatzas, Ioannis A. Kartsonakis, and George C. Kordas. Water diffusion in polymer coatings containing water-trapping particles. part 2. experimental verification of the mathematical model. *Progress in Organic Coatings*, 75(3) :207–214, November 2012.

[112] L.V.S. Philippe, S.B. Lyon, C. Sammon, and J. Yarwood. Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetry and infra-red spectroscopy. *Corrosion Science*, 50(3) :887–896, March 2008.

[113] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, and E. Gamboa. Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76(9) :1168–1177, September 2013.

[114] Zoi Manoli, Darja Pecko, Guy Van Assche, Johan Stiens, Ali Pourkazemi, and Herman Terryn. Transport of electrolyte in organic coatings on metal. In Faris Yilmaz, editor, *Paint and Coatings Industry*. IntechOpen, January 2019.

[115] R. G. Schmidt and J. P. Bell. Investigation of steel/epoxy adhesion durability using polymeric coupling agents. ii. factors affecting adhesion durability. *The Journal of Adhesion*, 25(2) :85–107, April 1988.

[116] D. E. Packham. The mechanical theory of adhesion - changing perceptions. *The Journal of Adhesion*, 39(2-3) :137–144, November 1992.

[117] P. Walker. The effect of silanes on paint adhesion and sites of failure. *Surface and Interface Analysis*, 17(7) :465–470, June 1991.

[118] Greg S Shaw, Charles E Rogers, and Joe H Payer. The effect of immersion on the breaking force and failure locus in an epoxylmild steel system. *The Journal of adhesion*, 38 :255–268, 1992.

[119] Chi-Hung Shen and George S. Springer. Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of composite materials*, 10(1) :2–20, 1976.

[120] L. Fedrizzi, A. Bergo, and M. Fanicchia. Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS. *Electrochimica Acta*, 51(8-9) :1864–1872, January 2006.

[121] Brian R. Hinderliter, Kerry N. Allahar, Gordon P. Bierwagen, Dennis E. Tallman, and Stuart G. Croll. Water sorption and diffusional properties of a cured epoxy resin measured using alternating ionic liquids/aqueous electrolytes in electrochemical impedance spectroscopy. *J Coat Technol Res*, 5(4) :431–438, December 2008.

[122] Gordon P Bierwagen, L He, J Li, L Ellingson, and D.E Tallman. Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing. *Progress in Organic Coatings*, 39(1) :67–78, August 2000.

[123] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, and S. Touzain. Ageing of marine coating in natural and artificial seawater under mechanical stresses. *Progress in Organic Coatings*, 74(2) :391–399, June 2012.

[124] O Negele and W Funke. Internal stress and wet adhesion of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 28(4) :285–289, 1996.

[125] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *J. Appl. Chem.*, 4(2) :62–72, May 1954.

[126] L Hartshorn, NJL Megson, and E Rushton. The structure and electrical properties of protective films. *J. Soc. Chem. Ind*, 56 :266–270, 1937.

[127] A.S.L Castela, A.M Simões, and M.G.S Ferreira. E.I.S. evaluation of attached and free polymer films. *Progress in Organic Coatings*, 38(1) :1–7, February 2000.

[128] A.S. Castela and A.M. Simões. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I : A linear dielectric mixture equation. *Corrosion Science*, 45(8) :1631–1646, August 2003.

[129] A.S Castela and A.M Simões. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II : A complex equation of mixture. *Corrosion Science*, 45(8) :1647–1660, August 2003.

[130] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, and J.L. Vernet. Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol–gel method : a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models. *Corrosion Science*, 47(2) :397–412, February 2005.

[131] R.G. Duarte, A.S. Castela, and M.G.S. Ferreira. A new model for estimation of water uptake of an organic coating by EIS : The tortuosity pore model. *Progress in Organic Coatings*, 65(2) :197–205, June 2009.

[132] C. Vosgien Lacombre, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, and S. Touzain. Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation : a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry. *Electrochimica Acta*, 231 :162–170, March 2017.

[133] Geoffrey Bouvet, Dang Dan Nguyen, Stéphanie Mallarino, and Sébastien Touzain. Analysis of the non-ideal capacitive behaviour for high impedance organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77(12) :2045–2053, December 2014.

[134] Franky Esteban Bedoya-Lora, Félix Echeverría, and Jorge Andrés Calderón. Effectiveness of non-fickian diffusion model on the water uptake determination of different organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 136 :105206, November 2019.

[135] Anh Son Nguyen, Nicolas Causse, Marco Musiani, Mark E. Orazem, Nadine Pébère, Bernard Tribollet, and Vincent Vivier. Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy : Comparison between impedance measurements and gravimetry. *Progress in Organic Coatings*, 112 :93–100, November 2017.

[136] Par Grégory Bresson. ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR. page 272.

[137] D. Nguyen Dang, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, and S. Touzain. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETa epoxy network. *J. Appl. Polym. Sci.*, 129(5) :2451–2463, September 2013.

[138] Hans Dannenberg. Measurement of adhesion by a blister method. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(14) :125–134, March 1961.

[139] M. L. Williams. The continuum interpretation for fracture and adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(1) :29–40, January 1969.

[140] J. D. Burton, W. B. Jones, and M. L. Williams. Theoretical and Experimental Treatment of Fracture in an Adhesive Interlayer. *Transactions of the Society of Rheology*, 15(1) :39–50, March 1971.

[141] S. J. Bennett, K. L. Devries, and M. L. Williams. Adhesive fracture mechanics. *International Journal Of Fracture*, 10(1) :11, 1974.

[142] A. N. Gent and L. H. Lewandowski. Blow-off pressures for adhering layers. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(5) :1567–1577, April 1987.

[143] B. J. Briscoe and S. S. Panesar. The Application of the Blister Test to An Elastomeric Adhesive. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 433(1887) :23–43, April 1991.

[144] M. Fernando, A. J. Kinloch, R. E. Vallerschamp, and W. B. van der Linde. The use of the "inverted-blister test" to measure the adhesion of an electrocoated paint layer adhering to a steel substrate. *Journal of Materials Science Letters*, 12(12) :875–877, January 1993.

[145] Yeh-Hung Lai and David A. Dillard. A study of the fracture efficiency parameter of blister tests for films and coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(6) :663–678, January 1994.

[146] Gary Charles Neumeister. Bimaterial interfacial failure investigation through the use of the constrained blister test. page 91, 1998.

[147] H Hencky. On the stress state in circular plates with vanishing bending stiffness. *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 63(3) :311–317, 1915.

[148] J. A. Hinkley. A Blister Test for Adhesion of Polymer Films to SiO $_2$. *The Journal of Adhesion*, 16(2) :115–125, November 1983.

[149] I. S. Sokolnikoff. *Mathematical Theory Of Elasticity*. McGraw-Hill, New York, 1956.

[150] B. M. Malyshev and R. L. salganik. The strength of adhesive joints using the theory of cracks. *The strenght of adhesive joints using the theory of cracks*, page 15, 1966.

[151] Kai-Tak Wan and Yiu-Wing Mai. Fracture mechanics of a shaft-loaded blister of thin flexible membrane on rigid substrate. *International Journal of Fracture*, 74(2) :181–197, May 1996.

[152] Xiaojing Xu, Christopher Shearwood, and Kin Liao. A shaft-loaded blister test for elastic response and delamination behavior of thin film–substrate system. *Thin Solid Films*, 424(1) :115–119, January 2003.

[153] C Jin and X Wang. A theoretical study of a thin-film delamination using shaft-loaded blister test : Constitutive relation without delamination. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(9) :2815–2831, September 2008.

[154] C. Jin. Analysis of energy release rate and bending-to-stretching behavior in the shaft-loaded blister test. *International Journal of Solids and Structures*, 45(25-26) :6485–6500, December 2008.

[155] L.H. Xiao, Xu Ping. Su, J.H. Wang, and Y.C. Zhou. A novel blister test to evaluate the interface strength between nickel coating and low carbon steel substrate. *Materials Science and Engineering : A*, 501(1-2) :235–241, February 2009.

[156] MingHao Zhao, WeiLing Zheng, and CuiYing Fan. Mechanics of shaft-loaded blister test for thin film suspended on compliant substrate. *International Journal of Solids and Structures*, 47(18-19) :2525–2532, September 2010.

[157] M.T. Heitzmann, M. Hou, M. Veidt, and P. Falzon. Influence of nonlinearities on the accuracy of the analytical solution for the shaft loaded blister test. *International Journal of Solids and Structures*, 48(10) :1424–1435, May 2011.

[158] Haining Na, Pei Chen, Kai-Tak Wan, Shing-Chung Wong, Qian Li, and Zhijun Ma. Measurement of adhesion work of electrospun polymer membrane by shaft-loaded blister test. *Langmuir*, 28(16) :6677–6683, April 2012.

[159] J.M. Linden, G. Kotsikos, and A.G. Gibson. Strain energy release rate in shaft-loaded blister tests for composite repairs on steel. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 81 :129–138, February 2016.

[160] Mark G. Allen and Stephen D. Senturia. Application of the Island Blister Test for Thin Film Adhesion Measurement. *The Journal of Adhesion*, 29(1-4) :219–231, October 1989.

[161] S. A. Sikorski. *Measurement of adhesion using the island blister test.* PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1994.

[162] David A. Dillard and Yong Bao. The Peninsula Blister Test : A High and Constant Strain Energy Release Rate Fracture Specimen for Adhesives. *The Journal of Adhesion*, 33(4) :253–271, February 1991.

[163] Yong Bao. *The development of peninsula blister fracture test for adhesively bondes joints.* PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1992.

[164] Tingting Zhu, Guangxu Li, Sinan Müftü, and Kai-tak Wan. Revisiting the Constrained Blister Test to Measure Thin Film Adhesion. *Journal of Applied Mechanics*, 84(7) :071005, May 2017.

[165] Tingting Zhu, Sinan Müftü, and Kai-tak Wan. One-Dimensional Constrained Blister Test to Measure Thin Film Adhesion. *Journal of Applied Mechanics*, 85(5) :054501, March 2018.

[166] Yeh-Hung Lai. The contrained blister - a nearly constant strain energy release rate test for adhesives. page 96, 1988.

[167] J G Williams. Energy Release Rates for the Peeling of Flexible Membranes and the Analysis of Blister Tests. *International Journal of Fracture*, 87 :24, 1997.

[168] M. Parsons, A. Polyakova, E. V. Stepanov, A. Hiltner, and E. Baer. Evaluation of the Constrained Blister Test for Measuring Adhesion. *The Journal of Adhesion*, 68(1-2) :45–63, July 1998.